# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE



## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

---

## DREIUNDDREISSIGSTER BAND.

MIT 1 TAFEL UND 123 FIGUREN IM TEXT.

---

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1900.

*H.*

*A.*
*O.*

*E.*

*R.*

*F.*

*Der*

*J.*

Alb
Ale
Buc
Bul
Far
Die
Fis

Gor

Har
Kip
Kno
Mu
Ner
Rin
Roo
Sta

Der
Wa
Der
Der
De
Wi

Wi

# Inhalt des dreiunddreissigsten Bandes.

## Heft 1.

Ausgegeben am 3. April 1900.

## Heft 2.

Ausgegeben am 17. April 1900.



### Referate:



### Bücherschau:



## Heft 3.

Ausgegeben am 2. Mai 1900.

Referate:

## Heft 4.

Ausgegeben am 18. Mai 1900.



Referate:

## Heft 5.

Ausgegeben am 1. Juni 1900.

Referate:



## Heft 6.

Ausgegeben am 15. Juni 1900.



Referate:

# Über die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren.

Von

**Helmuth von Oettingen.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit eine Säure hinzu, so bleibt die Lösung anfangs klar, um nach einiger Zeit — Minuten bis Sekunden — plötzlich durch eintretende Schwefelabscheidung sich zu trüben. Diese Erscheinung ist wohlbekannt und hat mehrfach zur Grundlage wissenschaftlicher Untersuchungen gedient. Der ihr zu Grunde liegende chemische Vorgang wurde bisher so aufgefasst, dass bei der Mischung der Lösungen sich die freie unterschweflige Säure bilde, diese aber nicht im stande sei, länger als einige Augenblicke zu existieren, um sich alsbald in schweflige Säure und Schwefel umzusetzen, gemäss den Gleichungen:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Im Jahre 1883 veröffentlichte Landolt[1]) eine Untersuchung über diese Erscheinung unter dem Titel: „Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässerigen Lösungen.“ Landolt hatte es sich zur Aufgabe gemacht, den Einfluss der Wassermenge und der Temperatur auf diese Existenzdauer der unterschwefligen Säure zu ermitteln. Durch Vorversuche hatte er sich davon überzeugt, dass 1. die Natur der zur Zersetzung angewandten Säure keinen Einfluss ausübte; dass 2. auch ein Überschuss von Natriumhyposulfit oder andererseits von der hinzugefügten Säure die Zeitdauer nicht beeinflusste, und dass 3. diese auch unabhängig von der absoluten Menge der angewandten Flüssigkeiten war. Landolt kam bei seinen Untersuchungen zu folgenden Resultaten:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1883. 2958.

„Die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in ihren wässerigen Lösungen ist bei konstanter Temperatur genau proportional der auf ein Gewichtsteil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtsteile Wasser."

In Bezug auf die Abhängigkeit der Existenzdauer von der Temperatur stellte Landolt fest, dass

„1. bei jeder der angewandten Mischungen die Zersetzung um so rascher eintritt, je höher die Temperatur ist; 2. der beschleunigende Einfluss der Wärme mit dem Steigen derselben sich immer mehr vermindert; 3. die Verminderung der Existenzdauer für eine Temperaturdifferenz von 10° um so beträchtlicher ist, je mehr Wasser die Lösungen enthalten."

Heute, nachdem die Dissociationstheorie von Arrhenius allgemein zur Geltung gekommen ist, sind wir geneigt, alle schnell verlaufenden Reaktionen, also die meisten Reaktionen in der anorganischen Chemie, als Vorgänge aufzufassen, welche sich nur zwischen den betreffenden Ionen abspielen. In einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ist das Salz zum grössten Teile in seine Ionen gespalten, und das Hinzufügen der Säure giebt den Anlass dazu, dass die jetzt vorhandenen Wasserstoffionen mit den Hyposulfitionen in Reaktion treten, und die entsprechende Gleichung lautet:

$$\overset{=}{S_2O_3} + \overset{+}{H} = \overset{-}{HSO_3} + S.$$

Weder die Natriumionen, noch die Anionen der hinzugefügten Säure treten in Wirksamkeit, und es scheint daher wohl erklärlich, weshalb die Natur der Säure keinen Einfluss auf die Reaktion ausübt: nur die Wasserstoffionen beteiligen sich an der Reaktion. Andererseits lässt es sich gerade deshalb voraussehen, dass ein Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen, — folglich auch der Natur der Säure auf die Geschwindigkeit der Reaktion vorhanden sein muss, denn es dürfte kaum ein Fall bekannt sein, wo, wenn die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in einem messbaren Gebiete liegt, diese unabhängig von der Konzentration der reagierenden Ionen ist. Es musste daher die Behauptung, dass hier solch eine Unabhängigkeit vorliegt, zweifelhaft erscheinen und konnte nur so erklärt werden, dass Landolt sich bei seinen Untersuchungen auf Konzentrationsgebiete beschränkt hat, wo ein Einfluss der genannten Art aus irgend welchen Gründen nicht zu Tage trat.

Dass es sich bei der vorliegenden Erscheinung um eine „Existenzdauer" der unterschwefligen Säure handelt, entspricht nicht der heutigen Auffassung einer vor sich gehenden Reaktion. Wir müssen vielmehr

annehmen, dass auch in diesem Falle die Stoffe miteinander von Anfang an in Reaktion treten, es bilden sich sofort Natriumsulfit und Schwefel, letzterer fällt aber nicht nieder, sondern bleibt in gelöstem Zustande in der Flüssigkeit. Bald ist der Sättigungspunkt der Lösung in Bezug auf Schwefel erreicht und überschritten, die Lösung ist an Schwefel übersättigt. Bei übersättigten Lösungen unterscheidet man nach Ostwald[1]) zwei verschiedene Gebiete: Das eine metastabile Gebiet ist dadurch charakterisiert, dass in ihm eine Krystallisation nur durch besondere Umstände hervorgerufen werden kann, in dem anderen, labilen Gebiet findet dagegen freiwillig eine Krystallisation des gelösten Stoffes statt. Hierbei ist in dem labilen Gebiete eine Lösung stets weiter vom Sättigungspunkte entfernt, als in dem metastabilen Gebiete, und es giebt eine ganz bestimmte Konzentration des gelösten Stoffes, wo die Lösung aus dem metastabilen Zustand in den labilen übergeht. Diese Konzentration nennt Ostwald die „metastabile Grenze". Allerdings ist bisher ein experimenteller Nachweis der Existenz solch' einer Grenze noch nicht geliefert worden, und die andere mögliche Auffassung, dass zwischen dem metastabilen und dem labilen Zustand einer übersättigten Lösung nur ein zeitlicher Unterschied besteht, ist nicht durch das Experiment widerlegt worden. Die bekannten Versuche von R. Liesegang[2]) machen die Existenz einer metastabilen Grenze wahrscheinlich, sie stehen aber nicht in Widerspruch mit der eben genannten Anschauung. Eine Entscheidung über die Frage lässt sich, wie es von Ostwald hervorgehoben worden ist, dadurch vielleicht herbeiführen, dass man den Verlauf einer Zeiterscheinung in dem fraglichen Gebiet untersucht. Eine bestehende Grenze zwischen metastabilem und labilem Zustande müsste sich dann durch eine Unstetigkeit im Verlaufe der Erscheinung kundthun.

Auf Vorschlag des Herrn Professors Ostwald unternahm ich es, die bei der durch Säuren hervorgerufenen Zersetzung des unterschwefligsauren Natriums vorliegenden Verhältnisse näher zu untersuchen, und machte es mir zunächst zur Aufgabe, zu prüfen, ob hierbei in der That eine vollkommene Unabhängigkeit von Natur und Menge der hinzugesetzten Säure vorlag. Eine fernere Aufgabe war sodann der Versuch, auf experimentellem Wege die Frage zu entscheiden, ob es sich bei dem metastabilen und labilen Gebiete einer übersättigten Lösung nur um einen graduellen oder um einen wesentlichen Unterschied handelt.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 780 (1899).
[2]) Ref. Diese Zeitschr. **23**, 365 (1897).

## 1. Methode und Apparat.

Da ich bei meinen Versuchen in weit verdünntere Konzentrationsgebiete vordringen wollte, so galt es vor allem, eine Methode ausfindig zu machen, welche es gestattete, den Eintritt der Trübung so genau wie möglich festzustellen. Landolt hatte seine Versuche so ausgeführt, dass er die beiden Flüssigkeiten zusammenbrachte und das Mischungsgefäss dann, kurz bevor die Trübung zu erwarten war, aus einem Wasserbade von konstanter Temperatur hob und gegen durchfallendes Licht hielt. Scharf und unzweideutig trat dann plötzlich die Trübung ein, und die Sekundenuhr wurde arretiert. Aber dieses Verfahren wird unsicher und versagt bald ganz, wenn die Trübung später als nach 30 Sekunden eintritt. Bei solchen grösseren Verdünnungen beginnt die Trübung mit dem allmählichen Auftreten einer hellblauen Verschleierung, und es vergehen oft zehn und mehr Sekunden, während deren man im Zweifel ist, ob die Trübung bereits eingetreten ist, und ob man die Sekundenuhr arretieren soll.

Es wurden nun verschiedene Vorversuche angestellt, um ein Mittel zu finden, welches eine genauere Bestimmung des zu beobachtenden Zeitmoments ermöglichte. Zu diesem Zweck wurden die Flüssigkeiten in einem langen, allseitig mit schwarzem Papier beklebten Cylinder gemischt. Der Boden des Cylinders allein war durchsichtig. Schaute man von oben in den Cylinder hinein, so liess sich eine dicke Flüssigkeitsschicht beobachten. Das Ergebnis war ein negatives, die Trübung schien etwas früher bemerkt zu werden, die Zeit des Zweifels, ob sie schon eingetreten, blieb dieselbe. Es wurden alsdann durch Linsen gesammelte Lichtstrahlen durch das Mischungsgefäss gesandt, um das Innere hell zu erleuchten — der Trübungseintritt wurde nicht deutlicher wahrnehmbar.

Die folgende Einrichtung führte endlich zum Ziel: Ein viereckiger Holzkasten wurde äusserlich und innerlich mit schwarzem Papier beklebt. Oben war der Kasten offen und wurde, wenn das Mischungsgefäss hineingebracht war, mit einem dicht schliessenden Deckel zugedeckt. An der einen Seite befand sich eine Öffnung, in welche ein mit einer Linse versehenes Rohr eingekittet war. Durch diese Linse wurden die Strahlen eines Auerbrenners in das Innere des Kastens konzentriert. Ferner befand sich an der vorderen Wand eine Öffnung, an welcher das Beobachtungsrohr angebracht war. Auf diese Weise war bei der Beobachtung fremdes Licht ausgeschaltet. Befand sich in dem Apparat ein leeres Gefäss oder ein Gefäss mit einer klaren Flüssigkei so blieb

das Gesichtsfeld dunkel, weil die durchgehenden Strahlen nicht absorbiert wurden. In demselben Augenblicke aber, wo die Flüssigkeit anfing sich zu trüben, erschien ein hellglänzender, goldener Lichtstreifen, der sich quer durch das ganze Gesichtsfeld hinzog. In diesem Momente wurde die Sekundenuhr arretiert. Das lästige Zweifeln, ob die Trübung schon eingetreten sei oder nicht, war bei dieser Versuchsanordnung ausgeschlossen — wenn die Trübung nicht später als nach 70 Sekunden zu erwarten war. Und wenn trotzdem die erhaltenen Zahlen auch ebenso stark und oft mehr differierten, als die Landoltschen, so muss dieses einem Umstande zugeschrieben werden, auf den ich später zu sprechen kommen werde. Bei den grössten Verdünnungen, bei denen die Trübung erst nach zwei Minuten und später erschien, trat der Lichtschein zwar schwach und undeutlich und zu sehr variabler Zeit auf, er wurde jedoch nach Verlauf einiger Sekunden hell, fast blendend Als Mischungsgefässe dienten vierkantige Gläser, die genau in den Apparat hineinpassten und ca. 70 ccm Flüssigkeit fassten. Die Beobachtungen wurden alsdann auf folgende Weise ausgeführt: Je 40 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Natriumhyposulfitlösung wurden in diese Gläser hineingebracht und nahmen in einem Wasserbade eine konstante Temperatur von 20° an. In dem Thermostat befanden sich ebenfalls die Gefässe mit der zur Zersetzung dienenden Säure. Direkt vor dem Mischen wurde eine Bürette mit der Säure gefüllt, das Mischungsgefäss aus dem Thermostat gehoben, und aus einer sehr breiten Öffnung wurden in einem dicken Strahl 25 ccm der Säure mit der Lösung des Salzes vereinigt. So waren die Flüssigkeiten in einer Sekunde ganz und gar miteinander vermischt, weder Schlieren, noch Stellen, an denen die Trübung deutlicher oder stärker auftrat, konnten je beobachtet werden. Das Gefäss wurde sodann in den Apparat hineingethan, mit dem Deckel zugedeckt, und nach einiger Zeit erschien dann im finsteren Gesichtsfelde der helle Lichtstreifen. Die Sekundenuhr, die während der Mischung in Gang gesetzt war, konnte nun arretiert werden.

Es möge noch bemerkt werden, dass das Thiosulfat in konzentrierter Lösung aufbewahrt wurde, um vor jedem Versuch zu einer $^1/_{10}$-norm. Lösung verdünnt zu werden. Versuche mit Zehntellösungen, welche längere Zeit gestanden hatten, zeigten keine übereinstimmenden Zahlen mehr.

### 2. Einfluss der Konzentration der Salzsäure.

Mittels der eben beschriebenen Methode zeigten sich alsbald die gesuchten Konzentrationseinflüsse. Durch Vorversuche wurde festge-

stellt, dass eine $^1/_{10}$ molekular-normale Natriumhyposulfitlösung die bequemsten Zeiten zur Beobachtung, von 20 Sekunden an, lieferte, und es ist daher ausschliesslich eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zur Verwendung gekommen, welche 24·824 g $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ im Liter enthielt.

Zur Zersetzung wurde fürs erste Salzsäure gewählt und in verschiedenen Konzentrationen $\frac{1}{v}$, von normal bis $^1/_{1000}$-normal in Anwendung gebracht.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen wiedergegeben, wobei zu bemerken ist, dass die mit einem Sternchen versehenen Beobachtungsreihen in späterer Zeit, bei Gelegenheit der Beantwortung anderer Fragen, ausgeführt worden sind.

Tabelle 1.

| Reihe | $v$ | Sekunden, nach denen die Trübung erschien: | | | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1* | 1 | 26·0 | 26·1 | 26·3 | 26·1 | | 26·1 |
| 2* | 5 | 29·8 | 30·0 | 29·4 | 29·8 | | 29·7 |
| 3* | 5 | 29·5 | 27·3 | 29·4 | 27·6 | | 28·5 |
| 4 | 10 | 32·2 | 31·5 | 31·9 | 32·0 | | 31·9 |
| 5 | 10 | 32·0 | 31·0 | 32·6 | 31·4 | | 31·8 |
| 6 | 10 | 31·4 | 32·3 | 32·3 | 31·1 | | 31·8 |
| 7* | 10 | 31·8 | 30·2 | 30·0 | 32·0 | | 31·0 |
| 8* | 10 | 30·8 | 31·7 | 32·2 | 31·8 | | 31·6 |
| 9* | 20 | 33·6 | 32·8 | 32·6 | | | 33·0 |
| 10 | 50 | 43·0 | 41·0 | 41·1 | 40·2 | 41·3 | 41·3 |
| 11* | 50 | 38·2 | 38·9 | 36·7 | 36·8 | 38·4 | 37·8 |
| 12* | 50 | 38·9 | 37·5 | 37·2 | 36·5 | | 37·5 |
| 13 | 100 | 45·7 | 47·5 | 44·2 | 43·0 | 45·1 | 45·1 |
| 14 | 100 | 46·4 | 45·1 | 46·8 | 43·8 | 46·7 | 45·8 |
| 15* | 100 | 47·6 | 46·0 | 46·0 | 46·3 | 46·8 | 46·5 |
| 16* | 160 | 55·0 | 53·8 | 56·0 | 56·7 | 54·5 | 54·6 |
| | | 52·9 | 56·5 | 54·0 | 54·0 | 53·0 | |
| 17 | 500 | 85·7 | 80·2 | 80·9 | 86·2 | | 83·0 |
| 18 | 500 | 73·0 | 68·5 | 66·8 | 67·9 | | 69·0 |
| 19 | 1000 | 102·0 | 93·5 | 100·0 | 88·0 | | 95·8 |
| 20 | 1000 | 107·0 | 87·4 | 93·2 | 89·9 | 90·0 | 93·5 |

In der obigen Tabelle zeigt es sich, dass die Reihe 10 mit den beiden Reihen 11 und 12 nicht befriedigend übereinstimmt. Alle drei

Beobachtungsreihen sind unter gleichen Bedingungen, wenn auch zu verschiedenen Zeiten, ausgeführt. In gleicher Weise zeigen auch die Reihen 17 und 18 eine Differenz, die grösser ist, als wie sie durch die Versuchsfehler bedingt wird. Diese Erscheinung, dass die gefundenen Zahlen innerhalb einer Reihe viel weniger differieren, als die analogen Beobachtungsreihen unter einander, ist nur in diesen beiden Fällen zu Tage getreten. Sie dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, dass die Lösungen, welche aus verschiedenen Präparaten hergestellt waren, aus dem Grunde nicht die gleiche Tendenz zur Schwefelabscheidung zeigten, weil sie eine ungleiche Anzahl von Schwefelkeimen bargen, welche in dem einen Fall eine leichtere Schwefelabscheidung zu Wege brachten.

Die obige, wie auch alle anderen Tabellen beziehen sich auf eine Natriumhyposulfitlösung, welche vor der Mischung $^1/_{10}$-normal[1]) war. Dem entsprechend bedeuten auch die Zahlen in der zweiten Spalte der Tabelle die Liter, welche ein Grammmolekulargewicht Salzsäure vor der Mischung enthalten. Um die Konzentration des Salzes und der Säure in der gemischten Flüssigkeit zu erhalten, muss man die ersteren (wenn sie in Litern, in welchen ein Mol enthalten ist, ausgedrückt sind) mit dem Verhältnis $65/40 = 1{\cdot}625$, letztere mit $65/25 = 2{\cdot}6$ multiplizieren. Weil es jedoch auf den absoluten Zahlenwert der Konzentration der einzelnen Bestandteile des Gemisches nicht ankommt, so sollen, um Komplikationen zu vermeiden, auch in Zukunft für alle in Gebrauch kommenden Lösungen diejenigen Konzentrationen genannt werden, zu welchen die betreffenden Lösungen hergestellt worden waren. Wie es sich später noch deutlicher zeigen wird, stehen die resultierenden Zeiten bis zum Eintritt der Trübung in Abhängigkeit von der betreffenden Säurekonzentration nur in so fern, als diese die grössere oder kleinere Konzentration von Wasserstoffionen bedingt.

In der folgenden Tabelle sind unter $y$ die Sekundenmittel aus den vorliegenden Beobachtungsreihen wiedergegeben. Zugleich finden sich hier für die verschiedenen Verdünnungen der Salzsäure unter $x$ die Wasserstoffionenkonzentrationen $\times 10^4$ aufgezeichnet, welche, gemäss der Definition:

$$C_{H^+} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{v}$$

aus den Ostwaldschen Zahlen der Leitfähigkeit der Salzsäure berechnet sind. Diese interpolierten Werte der molekularen Leitfähig-

[1]) Mit normal wird überall in dieser Arbeit eine Lösung bezeichnet werden, welche ein Molekulargewicht in Grammen enthält, und nicht ein Äquivalentgewicht.

keiten sind in der zweiten Kolumne der Tabelle angegeben. Für $\mu_\infty$, die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, ist der Wert 394 angenommen.

Tabelle 2

| $v$ | $\mu_v$ | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 308 | 7818 | 26·1 |
| 5 | 348·5 | 1769 | 29·1 |
| 10 | 357·8 | 908 | 31·6 |
| 20 | 364·5 | 463 | 33·0 |
| 50 | 372·5 | 189 | 38·9 |
| 100 | 375·6 | 95 | 45·8 |
| 160 | 376·5 | 60 | 54·6 |
| 500 | — | 19 | 76·0 |
| 1000 | — | 10 | 94·6 |

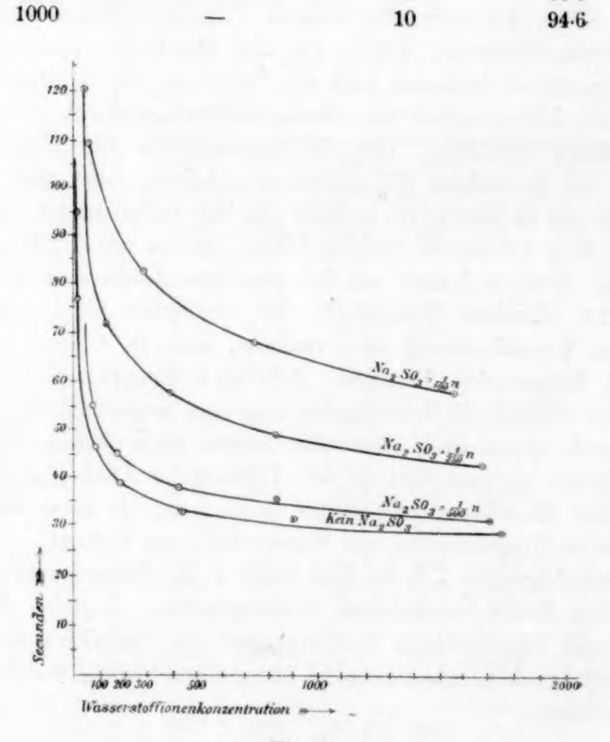



Fig. 1.

Betrachtet man in graphischem Bilde die Beziehung zwischen den Wasserstoffionenkonzentrationen der hinzugefügten Säure und den beobachteten Zeiten bis zum Auftreten der Trübung, indem man erstere als Ordinaten, letztere als Abscissen in ein Koordinatensystem einträgt,

so erhält man eine Kurve (siehe die unterste Kurve in Fig. 1), welche, steil von oben herabfallend, eine starke Krümmung beschreibt, um sofort sich asymptotisch einem Werte, der etwa 25 Sekunden entspricht, zu nähern. Aus dieser Kurve lassen sich verschiedene hier obwaltende Verhältnisse erkennen. Das Gebiet, welches einer ganz verdünnten Säure bis zu einer etwa $^1/_{100}$-norm. Säure umfasst, zeigt, dass hier bei kleinsten Veränderungen in der Konzentration der Wasserstoffionen, die entsprechenden Zeiten in allergrösstem Massstabe sich ändern, und es liegt nicht etwa an den Unzuträglichkeiten der Methode oder am Apparat, wenn in diesem Gebiete keine besser übereinstimmenden Zahlen gefunden werden konnten. Im Gegenteil könnte man viel grössere Differenzen, als wie sie hier zu Tage treten, erwarten, und es ist vielleicht verständlich, weshalb die beiden Versuchsreihen mit $^1/_{500}$-normaler Salzsäure so weit divergierende Zahlen, 83 und 69 Sekunden, ergaben. Betrachten wir nun das nächste Gebiet der Kurve, bis zu einer $^1/_{20}$-normalen Salzsäure, so lassen sich hier wesentlich bessere Übereinstimmungen in den Sekundenzahlen erwarten, was auch mit Ausnahme der Versuchsreihe 10 (Tabelle 1) wohl eingetreten ist. In dem dritten Gebiete der Kurve endlich ändern sich die Zeiten sehr wenig mit dem auch noch so grossen Wachstum der Wasserstoffionenkonzentrationen. Die Übereinstimmung in den erhaltenen Zahlen ist in diesem Gebiete befriedigend.

Zugleich wird es hier auch ersichtlich, weshalb ein Einfluss der Konzentration der Säure bei den Versuchen von Landolt nicht zu Tage treten konnte. Bei jenem Vorversuch, den Landolt anstellte, um diese Frage zu beantworten, war die Lösung des Salzes ca. $^1/_2$-normal, die Säure normal, resp. $^1/_6$-normal in den Gemischen, und die Trübungen traten bereits nach acht Sekunden auf. Es entsprechen diese Verhältnisse einem Kurvengebiete, in welchem der Einfluss der Konzentration der Säure auf den Trübungseintritt verschwinden musste.

Betrachtet man die Lage der Kurve, so ist man geneigt, sie für einen Hyperbelzweig anzusehen, deren Asymptoten einerseits die $Y$-Axe, andererseits eine, bei $y = m$ gelegene, der $X$-Axe parallele Linie vorstellen. Solch eine Annahme führt zu dem Ansatz:

$$y = \frac{A}{x} + m.$$

Weil aber bei keinem Wert von $m$ zwischen 0 und 25 für $A$ eine konstante Zahl erhalten werden kann, so muss man der Kurve die Eigenschaften der Hyperbel absprechen.

Das nur langsame Ansteigen der Sekundenzahlen mit der unvergleichlich viel schnelleren Abnahme der $x$-Werte führt dazu, statt

der letzteren, deren Logarithmen in die Gleichung einzuführen und ihr demnach die Gestalt zu geben:

$$y = \frac{1}{A \log (1 + b x)},$$

wo $A$ und $b$ zwei Konstanten bedeuten, welche schon deshalb unentbehrlich sind, weil sie die willkürlich wählbaren Einheiten der $x$- und $y$-Grössen bestimmen. Durch diesen Ansatz wird die Bedingung erfüllt, dass für $x = 0$, $y = \infty$ wird, worin zum Ausdruck kommt, dass eine Natriumthiosulfatlösung sich überhaupt nicht trübt, wenn keine Wasserstoffionen zugegen sind.

In der folgenden Tabelle finden sich die Werte zusammengestellt, welche sich bei den einzelnen Versuchsreihen für die Konstante $A$ ergeben, nachdem für $b$ der Wert 0·80 als derjenige erkannt worden ist, welcher die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Zeitgrössen hervorbringt. In der zweiten Spalte der Tabelle finden sich die Werte für den Ausdruck $1 + 0{\cdot}80\, x$ verzeichnet. Ferner enthält die Tabelle die beobachteten und die mit dem Werte $A = 0{\cdot}01111$ aus der obigen Gleichung berechneten Zeitgrössen, sowie die Differenzen zwischen diesen beiden.

Tabelle 3.

| $v$ | $1 + 0{\cdot}80 . x$ | $A$ | $y$ beobachtet | $y$ berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6255 | 0·01009 | 26·1 | 23·7 | + 2·4 |
| 5 | 1416 | 0·01091 | 29·1 | 28·6 | + 0·5 |
| 10 | 727·4 | 0·01106 | 31·6 | 31·5 | + 0·1 |
| 20 | 371·4 | 0·01180 | 33·0 | 35·0 | — 2·0 |
| 50 | 152·2 | 0·01178 | 38·9 | 41·2 | — 2·3 |
| 100 | 77 | 0·01157 | 45·8 | 47·7 | — 1·9 |
| 160 | 49 | 0·01084 | 54·6 | 53·3 | + 1·3 |
| 500 | 16·2 | 0·01088 | 76·0 | 74·5 | + 1·5 |
| 1000 | 9 | 0·01108 | 94·6 | 94·4 | + 0·2 |

Gewählt: $A = 0{\cdot}01111$

Die Differenzen zwischen den so berechneten und beobachteten Zeitgrössen sind kaum grösser als zwei Sekunden, ein Betrag, welcher, wie man aus der Tabelle 1 es ersehen kann, innerhalb der Versuchsfehler liegt. Demnach scheint es, als ob die Beziehung zwischen Trübungseintritt und Konzentration der hinzugefügten Säure durch obiges Gesetz wiedergegeben wird.

Das Differentialgesetz, welches sich aus dieser völlig empirisch gefundenen Gleichung ableiten lässt, lautet:

$$dy = -A'dx \frac{y^2}{1+bx}$$

oder in Worten ausgedrückt:

Das Wachstum der Zeit bis zum Sichtbarwerden der Schwefelabscheidung ist: 1. proportional dem Quadrat der Zeit, 2. proportional der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration der hinzugefügten Säure und 3. umgekehrt proportional dieser Konzentration selbst.

### 3. Einfluss der Natur der Säure.

Nachdem die Frage, ob ein Konzentrationseinfluss der zugesetzten Säure vorhanden ist, in positivem Sinne beantwortet war, stand es zu erwarten, dass die Zeit bis zum Auftreten der Trübung ebenfalls nicht unabhängig von der Natur der hinzugesetzten Säure sein werde. Es hatte sich gezeigt, dass die Konzentration der Wasserstoffionen massgebend war für den Eintritt der Trübung, und es lag daher nahe, die Zersetzung des Natriumhyposulfits mit verschiedenen isohydrischen Säuren hervorzurufen, d. h. mit Säuren, welche alle im Liter eine gleiche Anzahl Wasserstoffionen enthielten. Es existieren nur wenige Säuren, welche mit den untersuchten Salzsäuren isohydrisch sind, weil die wenigsten Säuren so stark dissociiert sind, wie diese. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wurde abgesehen, weil diese eventuell hätten Komplikationen in das System hineinbringen können. Es wurden gewählt Oxalsäure, Dichlor- und Trichloressigsäure. Um für eine dieser Säuren das Molekularvolum zu berechnen, welches eine gleiche Anzahl Wasserstoffionen enthält, wie die entsprechende Salzsäure, wurde wiederum die Gleichung:

$$C_{H^+} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{v}$$

zu Grunde gelegt. In dieser Gleichung wird für die Wasserstoffionenkonzentration ein bestimmter Wert gefordert; $\mu_\infty$, die Leitfähigkeit der betreffenden Säure bei unendlicher Verdünnung ist bekannt. Das gesuchte Volum $v$, und $\mu_v$, die Leitfähigkeit der Säure bei diesem Volum sind unbekannt. Zur Bestimmung dieser Unbekannten muss noch eine zweite Gleichung hinzugezogen werden, welche diese beiden Grössen mit einander in Beziehung setzt. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = k \cdot v$$

hat seine Gültigkeit nur für verdünntere Lösungen. Weil aber die Zeit bis zum Eintritt der Trübung bei grösseren Konzentrationen fast un-

abhängig von diesen wird, so konnte diese Gleichung für alle Konzentrationen in Rechnung gebracht werden. Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich für das gesuchte Volum die Beziehung:

$$v = \frac{k}{C_{H^+} \cdot (C_{H^+} + k)},$$

wo $k$ die Dissociationskonstante der betreffenden Säure, und $C_{H^+}$ die geforderte Wasserstoffionenkonzentration ist.

Die so berechneten Volume für die verschiedenen Säuren sind in der folgenden Tabelle angegeben, wobei für die Dissociationskonstanten der Säuren die Werte: für Oxalsäure 0·1, für Dichloressigsäure 0·00514, für Trichloressigsäure 1·121 angenommen worden sind.

Tabelle 4.

| Säure | Wasserstoffionenkonzentration pro Liter | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0·1769<br>$v$ | 0·0908<br>$v$ | 0·0189<br>$v$ | 0·0095<br>$v$ |
| $HCl$ | 5 | 10 | 50 | 100 |
| $(COOH)_2$ | 2·04 | 5·76 | 44·50 | 95·69 |
| $CHCl_2COOH$ | 1·27 | 3·98 | 38·68 | 88·44 |
| $CCl_3COOH$ | 4·93 | 10·24 | 52·10 | 104·00 |

In diesen Konzentrationen wurden die Säuren hergestellt und die Trübungserscheinung auf die oben beschriebene Weise untersucht. Damit man ein Bild erhält, inwieweit die einzelnen Beobachtungen mit einander übereinstimmen, gebe ich im Folgenden die Versuchsreihen selbst wieder. In der Tabelle 5 sind die erhaltenen Zeiten übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 5.

| | Die Trübung erscheint nach: | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/2·04-norm. $(COOH)_2$ | 28·5 | 29·4 | 28·4 | 28·3 | Sekunden | | | |
| 1/5·76 „ „ | 31·8 | 31·9 | 31·4 | 30·5 | „ | | | |
| 1/44·50 „ „ | 36·7 | 37·0 | 37·3 | | „ | | | |
| 1/95·69 „ „ | 45·0 | 44·7 | 47·0 | 44·5 | „ | | | |
| 1/1·27-norm. $CHCl_2COOH$ | 29·3 | 28·1 | 28·5 | | | | | Sekunden |
| 1/3·98 „ „ | 30·8 | 30·5 | 31·6 | 30·6 | 30·8 | | | „ |
| 1/38·68 „ „ | 36·9 | 36·5 | 36·9 | 36·6 | | | | „ |
| 1/88·44 „ „ | 46·0 | 44·8 | 45·8 | 43·6 | 46·0 | 45·0 | 45·4 | „ |
| 1/4·93-norm. $CCl_3COOH$ | 30·2 | 29·6 | 30·5 | 29·1 | 29·2 | 28·5 | 28·9 | Sekunden |
| 1/10·24 „ „ | 30·9 | 31·1 | 30·6 | 30·5 | | | | „ |
| 1/52·10 „ „ | 36·7 | 36·5 | 37·4 | | | | | „ |
| 1/104·00 „ „ | 46·9 | 45·8 | 44·4 | 45·6 | | | | „ |

Die Mittelwerte aus diesen Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 6.

| Säure: | $HCl$ | $(COOH)_2$ | $CHCl_2COOH$ | $CCl_3COOH$ | $CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| v | (5) | (2·04) | (1·27) | (4·93) | (1·00) |
| t | 29·1 | 28·7 | 28·6 | 29·4 | 41·6 |
| v | (10) | (5·76) | (3·98) | (10·24) | |
| t | 31·6 | 31·4 | 30·9 | 30·8 | (10) |
| v | (50) | (44·50) | (38·68) | (52·10) | |
| t | 38·9 | 37·0 | 36·7 | 36·9 | 64·7 |
| v | (100) | (95·69) | (88·44) | (104·00) | |
| t | 45·8 | 45·3 | 45·2 | 45·7 | |

Die horizontalen Reihen obiger Tabelle entsprechen Zeiten, nach welchen die Trübung erschien, wenn die Zersetzung des Natriumhyposulfits mit Säuren von gleicher Wasserstoffionenkonzentration hervorgerufen wurde. Diese Zeiten sind einander gleich und stimmen mit einander besser überein, als erwartet werden konnte. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Titer der betreffenden Säuren — die in Klammern stehenden Zahlen der obigen Tabelle — ganz und gar verschieden sind. Die Oxalsäure, welche die Trübung nach 29 Sekunden hervorruft, braucht zur Neutralisation fast fünfmal mehr Baryt, als die Salzsäure, bei welcher die Trübung ebenfalls nach 29 Sekunden erscheint.

In der letzten Vertikalreihe der Tabelle 6 sind zwei Versuche mit Essigsäure verzeichnet. Die Essigsäure hat unter keinen Umständen in demselben Volum die gleiche Anzahl Wasserstoffionen, wie etwa eine $^1/_5$-normale Salzsäure. Es wurden daher zwei Säuren zur Zersetzung angewandt, welche in Bezug auf ihren alkalimetrischen Titer wesentlich konzentrierter waren, als die entsprechenden anderen Säuren. Dennoch erschien die Trübung wesentlich später[1]).

[1]) Berechnet man die Anzahl Wasserstoffionen in einer $^1/_{10}$-normalen Lösung von Essigsäure mittels der Gleichung: $C_{H^+} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{v}$, indem man die von Ostwald beobachteten Leitfähigkeitsdaten (Diese Zeitschr. **3**, 174. 1889) zu Grunde legt, so ergiebt sich für solch eine Lösung ungefähr: $x = C^H . 10^4 = 20$, und die

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen:

Die Natur der zur Zersetzung des Natriumhyposulfits angewandten Säure hat auf die Zeit, nach welcher die Schwefelabscheidung sichtbar wird, nur in so fern einen Einfluss, als die betreffende Säure mehr oder weniger dissociiert ist. Das Anion der Säure übt keinen Einfluss auf die Zeit aus, sondern nur die Anzahl der vorhandenen Wasserstoffionen.

Dieses Resultat muss in seiner Art wieder als eine Bestätigung der Arrheniusschen Dissociationstheorie aufgefasst werden, auf deren Grundlage es nur gewonnen werden konnte.

### 4. Verzögernder Einfluss des schwefligsauren Natriums.

Erhält eine Lösung von Natriumhyposulfit, bevor sie angesäuert wird, einen Zusatz von schwefligsaurem Natrium, so übt dieser auf die Zeit bis zum Eintritt der Trübung eine verzögernde Wirkung aus. Über diese an und für sich bekannte Thatsache finden sich weiter keine Angaben in der Litteratur vor. Zweck nachfolgender Versuche war es nun zu ermitteln, ob sich bei Anwendung verschiedener Konzentrationen von Sulfit zahlenmässige Relationen in den erhaltenen Trübungszeiten ergeben würden.

Es muss berücksichtigt werden, dass jetzt die Verhältnisse anders liegen als in dem Fall, wo man es mit einer reinen Natriumhyposulfitlösung zu thun hatte. Da schweflige Säure in ihren wässerigen Lösungen vorwiegend in $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{HSO_3}$-Ionen gespalten ist, das schwefligsaure Natrium aber in $2\overset{+}{Na}$- und $\overset{--}{SO_3}$-Ionen, so absorbieren die jetzt im Gemisch vorhandenen $\overset{--}{SO_3}$-Ionen einen Teil der hinzugefügten Wasserstoffionen zur Bildung von undissociierter schwefliger Säure und $\overset{-}{HSO_3}$-Ionen, — die Wasserstoffionen verändern folglich sogleich nach der Mischung ihre Konzentrationsverhältnisse in einem gewissen Grade. Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Mischung lässt sich auf folgende Weise berechnen und als Funktion bekannter Grössen ausdrücken:

Bedeutet $H$ die bekannte Anzahl der Mole Wasserstoff, welche als Ionen durch die Salzsäure in das Gemisch gelangt sind und hier zu

---

Zeit von 65 Sekunden stimmt mit den früheren Beobachtungen mit Salzsäure überein (vergl. Tabelle 2, Seite 8). Für eine normale Essigsäure lässt sich die Wasserstoffionenkonzentration auf diese Weise nicht berechnen.

einem Teile undissociierte schweflige Säure und die Ionen $HSO_3$ gebildet haben, so gilt für die Konzentration des Wasserstoffs gleich nach der Mischung die Gleichung:

$$C_{H^+} + C_{HSO_3^-} + 2\,C_{H_2SO_3} = H,$$

wo $C$ die Konzentrationen der betreffenden Bestandteile bedeutet.

Ebenso gilt für die Grösse $S$, — die bekannte Anzahl der Mole Schwefel, welche durch das Natriumsulfit in die Mischung gelangt sind, gleich nach der Ansäuerung die Gleichung:

$$C_{HSO_3^-} + C_{H_2SO_3} = S.$$

Zur Bestimmung der drei unbekannten Konzentrationen $C_{H^+}$, $C_{HSO_3^-}$, $C_{H_2SO_3}$ muss noch eine Beziehung zwischen ihnen gegeben sein; diese dritte Gleichung ergiebt sich durch die Anwendung des Guldberg-Waageschen Gesetzes auf den Vorgang der Dissociation der schwefligen Säure. Danach ist:

$$C_{H^+} \cdot C_{HSO_3^-} = k\,C_{H_2SO_3},$$

wo $k$ die Dissociationskonstante der schwefligen Säure $= 0{\cdot}01$ ist.

Setzen wir nun:

$$\tfrac{1}{2}\sqrt{H^2 + 4S^2 + k^2 - 4HS + 2Hk} = W,$$

so folgt aus obigen drei Gleichungen für die drei unbekannten Konzentrationen:

$$C_{H^+} = \frac{H - 2S - k}{2} + W,$$

$$C_{HSO_3^-} = \frac{-H + 2S - k}{2} + W,$$

$$C_{H_2SO_3} = \frac{H + k}{2} - W.$$

Die Versuche wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Zwei Lösungen von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit wurden in solchen Mengenverhältnissen mit einander vereinigt, dass das Gemisch in Bezug auf Thiosulfat $^1/_{10}$-norm., zugleich in Bezug auf Sulfit $^1/_{100}$-norm. war. Zu 40 ccm dieses Gemisches wurden alsdann 25 ccm einer Säurelösung hinzugegeben und der Eintritt der Trübung beobachtet.

Drei verschiedene Konzentrationen von Sulfitzusatz wurden untersucht, die Zersetzungsflüssigkeit war einmal $^1/_{100}$-, einmal $^1/_{250}$- und einmal $^1/_{500}$-norm. in Bezug auf Sulfit. Diese drei Gemische wurden mit je sechs verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure zusammengebracht, und zwar 1-, $^1/_5$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-norm. Salzsäure.

Setzt man nun die verschiedenen Werte für $H$, wie sie in der Tabelle 2 unter $x$ verzeichnet sind, und die Werte für $S$, nämlich 0·01, 0·004 und 0·002 in die erste der drei obigen Gleichungen ein, so erhält man in $C_{H^+}$ die Wasserstoffionenkonzentrationen, wie sie in den betreffenden Mischungen zur Hervorrufung der Trübung wirksam sind. Dieselben sind in der folgenden Tabelle unter $x$ verzeichnet; unter $y$ sind die bis zum Auftreten der Trübung beobachteten Sekunden im Mittel angegeben.

Tabelle 7.

| Reihe | $v$ der $HCl$ | $v$ des Sulfitzusatzes | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 100 | 7619 | 34·4 |
| 2 | 5 | 100 | 1580 | 57·4 |
| 3 | 10 | 100 | 720 | 68·4 |
| 4 | 20 | 100 | 289 | 81·5 |
| 5 | 50 | 100 | 54 | 109·2 |
| 6 | 100 | 100 | 0 | $\infty$ |
| 7 | 1 | 250 | 7739 | 30·1 |
| 8 | 5 | 250 | 1692 | 43·2 |
| 9 | 10 | 250 | 832 | 49·7 |
| 10 | 20 | 250 | 391 | 57·7 |
| 11 | 50 | 250 | 127 | 72·0 |
| 12 | 100 | 250 | 43 | 118·0 |
| 13 | 1 | 500 | 7777 | 29·2 |
| 14 | 5 | 500 | 1730 | 30·9 |
| 15 | 10 | 500 | 870 | 34·8 |
| 16 | 20 | 500 | 427 | 37·7 |
| 17 | 50 | 500 | 157 | 45·2 |
| 18 | 100 | 500 | 67 | 54·6 |

Ist die Zersetzungsflüssigkeit nur schwach konzentriert in Bezug auf Sulfit ($^1/_{500}$-norm.), so macht sich, wenn auch nur in geringem Masse, doch deutlich die eingetretene Verzögerung der Trübungserscheinung geltend. Diese Verzögerung nimmt mit der Konzentration des Sulfitzusatzes schnell zu, und ist die $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $^1/_{100}$-norm. in Bezug auf Sulfit, so sind die Zeiten bereits aufs Doppelte gestiegen.

Da diese Beobachtungen zu einer Zeit ausgeführt worden sind, wo die Frage nach den Wasserstoffionenkonzentrationen noch keine Berücksichtigung erfahren hatte, so war es eine unerwartete Erscheinung, dass die Mischung, welche $^1/_{100}$-norm. in Bezug auf Natriumsulfit war, nach Hinzufügen von $^1/_{100}$-norm. Salzsäure (Tabelle 7, Reihe 6), sich überhaupt nicht mehr trübte. Erst später wurden die Rechnungen ausgeführt, die Gleichung ergab für diesen Fall $x = 0$, d. h. nach der Ansäue-

rung waren praktisch keine Wasserstoffionen mehr vorhanden, welche die Trübung hervorrufen konnten.

Bringt man die Beziehung zwischen $x$ und $y$ aus der Tabelle 7 in ein graphisches Bild, so erhält man wiederum drei logarithmische Kurven (siehe Fig. 1), welche ebenfalls dem Gesetze:

$$y = \frac{1}{A \log(1 + bx)}$$

Genüge leisten, wo jetzt für jeden Sulfitzusatz $A$ und $b$ neue Werte erhalten.

In der folgenden Tabelle finden sich die Argumente $1 + bx$ und die aus einer jeden Versuchsreihe für die Konstante $A$ sich ergebenden Werte verzeichnet, ferner die beobachteten und die unter Zugrundelegung eines bestimmten Wertes für $A$ aus obiger Gleichung berechneten Zeitgrössen, sowie endlich die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Zeit. Für die Konstante $b$ ist jedesmal ein Wert gewählt worden, mit welchem eine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden konnte.

Tabelle 8.

$^1/_{100}$-norm. $Na_2SO_3$-Zusatz.

| $v$ der $HCl$ | $1 + 1{\cdot}00 . x$ | $A$ | $y$ beobachtet | $y$ berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7620 | 0·00749 | 34·4 | 49·7 | — 15·3 |
| 5 | 1581 | 0·00545 | 57·4 | 60·4 | — 3·0 |
| 10 | 721 | 0·00512 | 68·4 | 67·5 | + 0·9 |
| 20 | 290 | 0·00499 | 81·5 | 78·4 | + 3·1 |
| 50 | 55 | 0·00526 | 109·2 | 111·0 | — 1·8 |
| 100 | 1 | — | ∞ | ∞ | — |

Gewählt: $A = 0{\cdot}00518$

Die erste Beobachtungsreihe in obiger Tabelle zeigt keine Übereinstimmung mehr zwischen beobachteter und berechneter Zeit. Die übrigen Differenzen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Tabelle 9.

$^1/_{250}$-norm. $Na_2SO_3$-Zusatz.

| $v$ der $HCl$ | $1 + 0{\cdot}20 . x$ | $A$ | $y$ beobachtet | $y$ berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1548 | 0·01041 | 30·1 | 34·4 | — 4·3 |
| 5 | 339·4 | 0·00914 | 43·2 | 43·3 | — 0·1 |
| 10 | 167·4 | 0·00904 | 49·7 | 49·3 | + 0·4 |
| 20 | 79·2 | 0·00924 | 57·0 | 57·7 | — 0·7 |
| 50 | 26·4 | 0·00977 | 72·0 | 77·1 | — 5·1 |
| 100 | 9·6 | 0·00863 | 118·0 | 111·6 | + 6·4 |

Gewählt: $A = 0{\cdot}00912$

Auch hier macht sich die Erscheinung geltend, dass die Hervorrufung der Trübung mit der konzentriertesten Salzsäure nicht dem logarithmischen Gesetze Folge leistet. Die Differenz von 4·3 Sekunden liegt in diesem Gebiete ausserhalb der Versuchsfehler.

Tabelle 10.

$^1/_{500}$-norm. $Na_2SO_3$-Zusatz.

| $v$ der $HCl$ | $1 + 1{\cdot}00 . x$ | $A$ | $y$ beobachtet | $y$ berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7778 | 0·00880 | 29·2 | 25·7 | + 3·5 |
| 5 | 1731 | 0·00999 | 30·9 | 30·9 | 0·0 |
| 10 | 871 | 0·00977 | 34·8 | 34·0 | + 0·8 |
| 20 | 428 | 0·01008 | 37·7 | 38·0 | — 0·3 |
| 50 | 158 | 0·01007 | 45·2 | 45·5 | — 0·3 |
| 100 | 68 | 0·00999 | 54·6 | 54·6 | 0·0 |

Gewählt: $A = 0{\cdot}01000$

In dieser Tabelle stimmen Rechnung und Beobachtung so unerwartet gut mit einander überein, dass hier ein Zweifel an der Anwendbarkeit des logarithmischen Gesetzes kaum mehr bestehen kann. Allerdings zeigt auch hier der Versuch mit der normalen Salzsäure mit 3·5 Sekunden eine grössere Differenz, als den Versuchsfehlern in diesem Gebiete entspricht. Diese Thatsache, welche in allen vier untersuchten Fällen zum Ausdruck kam, dass nämlich bei allen Versuchen mit normaler Salzsäure grosse Unterschiede zwischen beobachteter und berechneter Zeit sich zeigten — bei einem Zusatz von $^1/_{250}$-norm. Sulfit erreichte dieser Unterschied einen Betrag von 15 Sekunden —, diese Thatsache bringt es mit sich, dass das logarithmische Gesetz als ein Grenzgesetz aufgefasst werden muss, welches nur von einem bestimmten Gebiete an seine Gültigkeit hat: die beobachteten und berechneten Zeitwerte stimmen mit einander überein, wenn die Zersetzung der Natriumhyposulfitlösung mit einer Salzsäure hervorgerufen worden ist, welche schwächer als normal ist.

Es lässt sich somit der Satz aufstellen:

Die Zeit, nach welcher bei der durch Salzsäure hervorgerufenen Zersetzung einer Natriumhyposulfitlösung die Schwefelabscheidung sichtbar wird, befolgt das Gesetz:

$$y = \frac{1}{A . \log(1 + bx)}.$$

Die Gegenwart von Natriumsulfit verzögert die Erscheinung, indem die Werte der Konstanten $A$ und $b$ mit der Menge des hinzugefügten Natriumsulfits variieren.

In den vier untersuchten Fällen geben mithin eine genügende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Zeitwerten die Ausdrücke:

$y = {}^1/_{0\cdot01111} \cdot \log\,(1 + 0\cdot80\,.\,x)$ (gültig für den Sulfitzusatz 0)
$y = {}^1/_{0\cdot00518} \cdot \log\,(1 + 1\cdot00\,.\,x)$ ( „ „ „ „ $^1/_{100}$-n.)
$y = {}^1/_{0\cdot00912} \cdot \log\,(1 + 0\cdot20\,.\,x)$ ( „ „ „ „ $^1/_{250}$-n.)
$y = {}^1/_{0\cdot01000} \cdot \log\,(1 + 1\cdot00\,.\,x)$ ( „ „ „ „ $^1/_{500}$-n.)

Eine gesetzmässige Beziehung zwischen den Werten der Konstanten der Formeln und den verschiedenen Sulfitzusätzen scheint nicht vorzuliegen.

### 5. Gleichgewichtsversuche.

Der verzögernde Einfluss des Natriumsulfits kann nicht nur darauf zurückgeführt werden, dass das Gemisch bei Gegenwart dieses Salzes ärmer an Wasserstoffionen geworden ist, denn in dem Fall müssten — unabhängig von der Konzentration des Verzögerers — bei gleicher Wasserstoffionenanzahl gleiche Trübungszeiten sich ergeben. Das ist aber, wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, nicht der Fall. Man muss demnach schliessen, dass auch die $SO_3''$-Ionen selbst eine verzögernde Wirkung ausüben. Diese Thatsache lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass durch das Hinzufügen der sich bildenden Reaktionsprodukte die freie Energie einer umkehrbaren Reaktion vermindert wird, die Entfernung vom Gleichgewicht, und damit die treibende Kraft der Reaktion, wird verringert. Es handelt sich mithin um die Frage: Wird durch die Reaktionsgleichung:

$$Na_2S_2O_3 \rightleftarrows Na_2SO_3 + S$$

ein innerhalb analytischer Grenzen umkehrbar vor sich gehender chemischer Vorgang dargestellt, und gelingt es, die Lage eines vorhandenen Gleichgewichts festzustellen?

Dass diese Reaktion auch von rechts nach links verlaufen kann, d. h., dass Schwefel sich unter Umständen in einer Natriumsulfitlösung unter Bildung von Natriumthiosulfat auflöst, ist eine aus der Darstellung dieses Salzes bekannte Thatsache. Die an und für sich beständige Natriumhyposulfitlösung zersetzt sich nur bei Gegenwart von Wasserstoffionen in obigem Sinne. Dass hierbei die Reaktion nicht bis zum Ende verläuft, sondern dass früher ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, ist bereits im Jahre 1851 von H. Rose[1]) ausgesprochen worden. In direktem Widerspruch hierzu steht eine Mitteilung von Salzer[2]), welcher behauptet,

[1]) Ausführliches Lehrbuch der analytischen Chemie 1, 464.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1696 (1886).

die Reaktion erreiche ihr Ende erst nach vollständiger Zersetzung des unterschwefligsauren Natriums, denn die zersetzte Flüssigkeit brauche gerade doppelt so viel Jod zur Oxydation, als die Ausgangslösung von Thiosulfat zur Bildung von Tetrathionat. Eine Entscheidung der Frage brachte Colefax [1]) in einer ausführlichen Arbeit. Colefax untersuchte den Reaktionsverlauf einer angesäuerten Natriumhyposulfitlösung in seiner Abhängigkeit von den Konzentrationen der betreffenden Bestandteile, von der Natur der angewandten Säure und von der Temperatur. Er kam hierbei zu recht interessanten Resultaten, von welchen ich folgende hervorheben will:

1. Eine höhere Temperatur und das Wachstum der Konzentration des Gemisches bedingt eine schnellere und weitergehende Zersetzung des Salzes.

2. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit (vier Tage bei 40°, 24 Stunden bei 60°) macht sich eine Sekundärreaktion geltend: Das noch vorhandene unterschwefligsaure Natrium reagiert mit der entstandenen schwefligen Säure unter Bildung einer anderen Säure, etwa gemäss der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_3O_6 + S.$$

Dieses sich bildende Nebenprodukt ist jedenfalls keine Pentathionsäure, da der für diese charakteristische Niederschlag mit Silbernitrat ausblieb.

In einer zweiten Arbeit [2]) untersuchte Colefax die Wirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen und stellte fest, dass schweflige Säure und Schwefel im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur mit einander reagieren. Bei höherer Temperatur bildet sich schneller und weitergehend unterschweflige Säure, Tri- und Tetrathionsäure.

Wenn es somit aus den Arbeiten von Colefax klar hervorgeht, dass die Zersetzung des unterschwefligsauren Natriums in der That einen umkehrbaren chemischen Vorgang darstellt, so hatte doch Colefax selbst sich nicht die Frage nach dem Vorhandensein eines Gleichgewichts gestellt. Durch das Auftreten der Nebenreaktionen konnte allerdings das Auffinden einer Gleichgewichtslage in unvorhergesehener Weise erschwert werden, es schien jedoch nicht aussichtslos, diesbezügliche Versuche anzustellen, weil die betreffenden sekundären Reaktionen bei 40° erst nach vier Tagen zur Geltung kamen.

Ging man bei den Versuchen von den beiden Seiten der Reaktionsgleichung aus, indem man einerseits eine Lösung von Natriumthiosulfat

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 176 (1892).

[2]) Journ. chem. Soc. **61**, 199 (1892).

durch die Gegenwart einer Säure sich zersetzen liess, andererseits Schwefel mit einer Lösung von Natriumsulfit zusammenbrachte, so stand zu erwarten, dass in dem Verlauf der betreffenden Reaktionskurven sich nicht nur die Erscheinung der Nebenreaktionen geltend machen würde, sondern dass man aus ihnen auch auf die Konzentrationsverhältnisse eines Gemisches schliessen könnte, welche einem Gleichgewichtszustand des Systems entsprechen.

Durch verschiedene Vorversuche wurde festgestellt, dass eine freiwillige Oxydation der Natriumsulfitlösung nur dadurch vermieden werden konnte, dass mit zugeschmolzenen Röhrchen gearbeitet wurde; auch ein nicht unbeträchtlicher Zusatz einer konzentrierten Mannitlösung[1]) war nicht im stande, die Oxydation während der beobachteten Zeit in so kleinen Grenzen zu halten, dass dieselbe nicht mehr ihren störenden Einfluss auf die Resultate ausüben konnte.

Die Versuche selbst wurden in der folgenden Weise ausgeführt:

In acht Glasröhrchen, welche einen Durchmesser von 1 cm hatten und genau 5 ccm fassten, wurde je 1 g fein gepulverten rhombischen Schwefels hineingebracht. Mit ausgekochtem Wasser wurde eine Lösung von $^1/_{10}$-normal Natriumsulfit, resp. $^1/_{10}$-normal Natriumthiosulfat hergestellt; dieselbe erhielt einen bestimmten Zusatz von Salzsäure. Von dieser Lösung wurden je 5 ccm in die Röhrchen hineinpipettiert, und ein jedes Röhrchen wurde sogleich nach der Füllung an dem oberen, bereits ausgezogenen Ende zugeschmolzen. In einem auf 25° gehaltenen Thermostat war eine Vorrichtung getroffen, welche diese Röhrchen in fortlaufender Rotation erhielt. Bevor ein Röhrchen in den Thermostat gebracht wurde, wurde es kräftig mit der Hand geschüttelt, so dass der Schwefel in möglichst feiner Verteilung mit der Lösung in Berührung kam. Nach verschiedenen Zeiten wurden alsdann die Röhrchen herausgenommen, die beiden Enden derselben wurden abgesprengt, und der Inhalt ergoss sich in eine Jodlösung, deren Überschuss mit Thiosulfat zurücktitriert wurde.

Die Versuchsflüssigkeit war in:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch | I: | $^1/_{10}$-norm. | in | Bezug | auf | $Na_2SO_3$, | $^1/_{40}$ | -norm. | in | Bezug | auf | $HCl$ |
| „ | II: | „ | „ | „ | „ | $Na_2S_2O_3$, | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | III: | „ | „ | „ | „ | $Na_2SO_3$, | $^1/_{20}$ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | IV: | „ | „ | „ | „ | $Na_2S_2O_3$, | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | V: | „ | „ | „ | „ | $Na_2SO_3$, | $^1/_{10}$ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | VI: | „ | „ | „ | „ | $Na_2S_2O_3$, | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | VII: | „ | „ | „ | „ | $Na_2SO_3$, | $^1/_{6\cdot67}$ | „ | „ | „ | „ | „ |

[1]) Bigelow, Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

Gleich nach der Herstellung der Versuchsflüssigkeit wurde der Titer derselben bestimmt, alsdann wurden die Röhrchen gefüllt, in den Thermostat gebracht und die Rotationsvorrichtung in Gang gesetzt. Die Zeiten, nach welchen die Röhrchen herausgenommen wurden, und die verbrauchten ccm der $^1/_{10}$-normalen Jodlösung sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 11.

| *HCl* = 0·025-norm. | | *HCl* = 0·05-norm. | | *HCl* = 0·1-norm. | | *HCl* = 0·15-norm. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | | III | | V | | VII | |
| Sulfit + Schwefel | | Sulfit + Schwefel | | Sulfit + Schwefel | | Sulfit + Schwefel | |
| Zeit | ccm Jod | Zeit | ccm Jod | Zeit | ccm Jod | Zeit | ccm Jod |
| 0 Stdn. | 10·42 | 0 Stdn. | 10·30 | 0 Stdn. | 10·60 | 0 Stdn. | 10·28 |
| 24 „ | 5·90 | 24 „ | 7·09 | 24 „ | 9·54 | 24 „ | 10·22 |
| 48 „ | 5·78 | 48 „ | 6·60 | 48 „ | 9·00 | 48 „ | 10·07 |
| 72 „ | 5·52 | 72 „ | 6·20 | 70 „ | 8·74 | 64 „ | 10·09 |
| 89 „ | 5·46 | — | — | — | — | — | — |
| — | — | 167 „ | 5·31 | 166 „ | 7·79 | 160 „ | 9·57 |
| 184 „ | 4·95 | — | — | 174 „ | 7·52 | 166 „ | 9·44 |
| II | | IV | | VI | | | |
| Thiosulfat + Schwefel | | Thiosulfat + Schwefel | | Thiosulfat + Schwefel | | | |
| 0 Stdn. | 5·22 | 0 Stdn. | 5·22 | 0 Stdn. | 5·34 | | |
| 24 „ | 5·38 | 24 „ | 5·89 | 20 „ | 6·84 | | |
| 44 „ | 5·25 | — | — | — | — | | |
| — | — | 72 „ | 5·32 | 67 „ | 6·43 | | |
| 90 „ | 4·84 | 97 „ | 5·11 | 92 „ | 6·19 | | |
| 115 „ | 4·90 | — | — | — | — | | |
| — | — | 144 „ | 5·00 | 140 „ | 5·95 | | |
| 162 „ | 4·84 | — | — | — | — | | |
| — | — | 193 „ | 4·29 | 188 „ | 5·43 | | |

Es möge betont werden, dass bei diesen Versuchen die fortlaufenden Titer der einzelnen Röhrchen kein genaues Bild der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs wiedergeben. Bei der vorliegenden Reaktion handelt es sich um einen Vorgang zwischen einer festen Phase und einer Flüssigkeit, und die Geschwindigkeit der Reaktion ist, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des Schwefels verhältnismässig klein ist, proportional der Oberfläche des Schwefels, welche mit der Lösung in Berührung kommt. Die Grösse dieser Oberfläche war aber naturgemäss in den venschiedenen Röhrchen nicht gleich, und die Geschwindigkeit der Reaktion musste für jedes einzelne Röhrchen eine verschiedene sein; nach Verlauf einer gewissen Zeit musste aber der erreichte Endzustand für alle Röhrchen, die einer Versuchsreihe angehörten, der gleiche sein.

Wie es aus der Tabelle und noch deutlicher aus den Kurven (Fig. 2), bei welchen die Zeiten als Abscissen, die ccm Jod als Ordinaten aufgetragen sind, ersichtlich ist, wurde innerhalb acht Tagen von keinem der Röhrchen dieser Endzustand erreicht. Ferner ergiebt sich bei Betrachtung der Kurven, dass die von Colefax beobachteten Nebenreaktionen, die dadurch charakterisiert sind, dass bei ihnen Reaktionsprodukte entstehen, welche indifferent gegen Jodlösung sind, schon viel früher zu Tage treten.

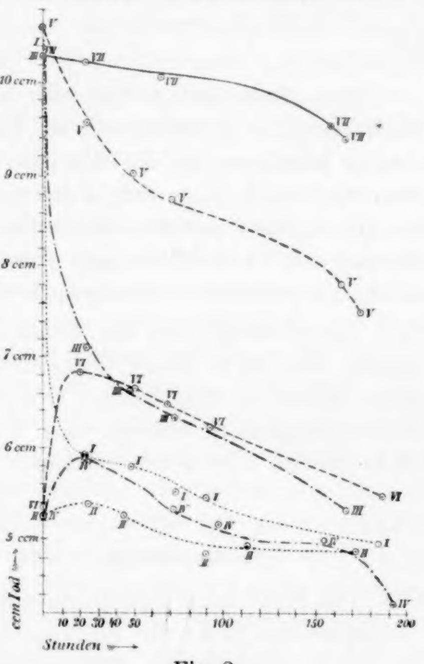


Fig. 2.

Die vier Kurven, welche oben beginnen, die also der Reaktion Sulfit + Schwefel = Thiosulfat entsprechen, weisen einen deutlichen Wendepunkt auf. Obwohl sich gegen die Annahme nichts einwenden lässt, dass zufällig jedesmal in den beiden letzten Röhrchen eine grössere Oberfläche des Schwefels vorhanden war, welche eine schnellere Bildung von Thiosulfat bedingte, so scheint doch die Annahme wahrscheinlicher, dass nach Verlauf von vier Tagen sich die störenden Nebenreaktionen geltend machen und so der Kurve einen Verlauf geben, durch welchen eine „Reaktion mit Folgewirkung“ charakterisiert wird. Diese Annahme wird noch wahrscheinlicher gemacht durch den Verlauf der drei anderen Kurven, welche auf der Zeichnung unten beginnen und der Reaktion: Thiosulfat = Sulfit + Schwefel entsprechen. Hier kommt es noch deutlicher zum Vorschein, wie bereits nach ein bis vier Tagen die sekundäre Reaktion derart Platz greift, dass die Kurven ein Maximum erreichen; fortan nimmt der Titer nicht mehr zu, wie es zu erwarten wäre, sondern er nimmt ab und wird sogar kleiner als es dem Anfangstiter der Thiosulfatlösung entspricht.

Sieht man von den Nebenreaktionen ab und verfolgt man den Lauf der Kurven, wie er sich gestalten würde, wenn die Reaktion glatt vor sich ginge, so lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine mögliche Lage des Gleichgewichts schliessen.

Die Lage dieses Gleichgewichts befände sich für die Lösungen:

I und II ($^1/_{40}$-norm. in Bezug auf *HCl*) bei 5·5 ccm Jod, entsprechend 96 % Thiosulfat und 4 % Sulfit,

III und IV ($^1/_{20}$-norm. „ „ „ „ ) bei 6·4 ccm Jod, entsprechend 77 % Thiosulfat und 23 % Sulfit,

V und VI ($^1/_{10}$-norm. „ „ „ „ ) bei 8·2 ccm Jod, entsprechend 58 % Thiosulfat und 42 % Sulfit.

Aus diesen Zahlen lässt sich soviel entnehmen, dass die Lage des Gleichgewichts jedenfalls von der Konzentration der Salzsäure abhängig ist: je konzentrierter die Salzsäure ist, welche die Zersetzung des Natriumthiosulfats hervorruft, desto mehr wird das Gleichgewicht zu Gunsten des Natriumsulfits verschoben, desto weitgehender ist die Zersetzung der Thiosulfatlösung. Durch dieses Ergebniss werden die von Colefax gewonnenen Resultate bestätigt.

Die Versuche über das Gleichgewicht der in Frage stehenden Reaktion sind nicht weiter fortgeführt worden. Es hatte sich erwiesen, dass durch die eintretenden Nebenreaktionen die Verhältnisse in dem Masse kompliziert wurden, dass eine Auffindung quantitativer Gesetzmässigkeiten aussichtslos erschien.

### 6. Leitfähigkeit und Trübungserscheinung.

Die Frage nach dem Einfluss der Konzentration und der Natur der hinzugesetzten Säure auf die Trübungserscheinung war beantwortet, und es schien nunmehr von Interesse, das Wesen dieser Erscheinung noch genauer zu untersuchen. Handelt es sich hier um eine Reaktion, für welche in dem Augenblicke, wo die Schwefelabscheidung sichtbar wird, neue Bedingungen Geltung gewinnen, und ist der Punkt, wo die Trübung beginnt, charakterisiert durch irgend eine Unstetigkeit im zeitlichen Verlaufe der Reaktion?

Mit demselben Problem, dem zeitlichen Verlauf der Zersetzung einer Thiosulfatlösung durch Salzsäure, beschäftigt sich eine Arbeit von Foussereau[1]), welcher sich die Frage stellte: „Le phénomène chimique, se produit-il spontanément et avec une lenteur croissante . . . . , ou l'acide hyposulfureux, se conserve-t-il intact dans la liqueur, jusqu'au moment indéterminé, où quelque circonstance accessoire provoque en un point de la masse le commencement de la réaction?“

[1]) Ann. chim. phys. **15**, 533 (1888).

Um diese Frage zu beantworten, untersuchte Foussereau die Leitfähigkeiten äquivalenter Gemische von Salzsäure und Natriumhyposulfitlösung in verschiedenen Konzentrationen. In Bezug auf die experimentelle Anordnung seiner Versuche verweist er auf eine früher erschienene Arbeit, welcher ich leider nicht habe habhaft werden können[1]."

Da die Versuche und Resultate der Foussereauschen Untersuchung aufs engste verknüpft sind mit der hier gestellten Aufgabe, so möchte ich mit einigen Worten auf den Inhalt der Arbeit eingehen.

Foussereau fand, dass der Widerstand eines Gemisches von Natriumhyposulfit und Salzsäure von Anfang an und beständig während der Reaktion wächst, um nach verschiedener Zeit einen Wert anzunehmen, der ziemlich genau $^3/_2$ des Anfangswertes beträgt. Um den Einfluss der Konzentration des Gemisches auf dieses Wachstum des Widerstandes festzustellen, untersuchte Foussereau die Leitfähigkeiten von vier verschiedenen Gemischen, welche gleiche Bruchteile von Äquivalenten Salz und Säure auf ein Liter Wasser enthielten. Er hat mithin nicht gesondert den Einfluss der Konzentrationen des Salzes oder der Säure auf die Veränderung der Leitfähigkeiten untersucht. Die Kurven, bei denen die Zeiten als Abscissen, die relativen Veränderungen der Leitfähigkeiten seit der ersten Messung als Ordinaten abgetragen sind, zeigen bei den beiden verdünnteren Gemischen einen deutlichen Wendepunkt, die Reaktion ist am Anfang langsam, darauf wird sie beschleunigt, um sich noch einmal zu verlangsamen, wenn die Zersetzung schon beinahe zu Ende ist. Bei den konzentrierteren Gemischen wächst der Widerstand gleich nach der Mischung sehr schnell, so dass die Form der Kurve in der Anfangsgegend nicht genau bestimmt werden kann. Diese anfängliche Beschleunigung führt Foussereau auf die Gegenwart bereits gleich nach der Mischung niedergefallenen Schwefels zurück. Analog, wie ein Krystall in seiner übersättigten Lösung die Krystallisation hervorruft, dient auch hier die Anwesenheit des Schwefels dazu, die Reaktion zu erleichtern und zu beschleunigen. Versuche in dieser Richtung bestätigten diese Annahme, indem die Lösung, zu welcher von Anfang an eine kleine Menge schon zersetzter Flüssigkeit hinzugethan war, eine wesentlich schnellere Zersetzung erlitt.

Dieses sind die Ergebnisse der Arbeit von Foussereau. Ob der Punkt, wo die Beschleunigung der Reaktion anfängt, mit dem Auftreten der Trübung zusammenfällt, geht aus seinen Versuchen nicht hervor, weil jeder einzelne Versuch bis zu einem Zeitraum von mehreren Mo-

[1]) Thèse de doctorat (Théorie des réactions).

naten ausgedehnt wurde, und infolge dessen der Anfang der Beschleunigung nicht auf den Bruchteil einer Minute bestimmt werden konnte.

Gelang es, die Veränderungen der Leitfähigkeiten in den ersten Stadien der Reaktion messend zu verfolgen, so stand zu erwarten, dass der Zeitmoment, wo die Trübung auftrat, sich in der Kurve der Leitfähigkeiten durch einen scheinbaren Knick zu erkennen geben würde, — falls hier eine beschleunigte Zersetzung des Salzes ihren Anfang nahm.

Die Kohlrauschsche Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeiten ist so weit ausgebildet und so handlich, dass es bei einiger Übung wohl gelingt, alle 10—20 Sekunden eine Ablesung zu machen, aber doch nur unter ganz besonderen Umständen. Die verschiedenen Vorversuche, welche ausgeführt wurden, um zu entscheiden, ob die Methode brauchbar sei zur Beantwortung der aufgestellten Frage, führten zu einem negativen Resultat. Auch konzentriertere Lösungen zeigten innerhalb 10 Sekunden eine relativ so geringe Zunahme des Widerstandes, dass das neue Tonminimum sich einstellte, wenn man den Schleifkontakt auf der Brücke um 1—2 Zehntel Millimeter verschob. Es waren daher die Beobachtungsfehler, sowohl was die Zeit, als auch was die Einstellung auf der Brücke betraf, grösser, als die Leitfähigkeitsänderungen des Gemisches selbst, welche von 10 zu 10 Sekunden nicht mehr als einige Zehntel pro Mille betrugen. Es mussten infolgedessen diese Versuche aufgegeben werden.

Nicht unerwähnt möchte ich es lassen, dass dennoch die wenigen Versuche darauf hinzudeuten scheinen, dass mit dem Moment der Trübungserscheinung in der That eine Beschleunigung der Reaktion beginnt.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Kolumne die Sekunden, unter *A*, *B* und *C* die spezifischen Leitfähigkeiten dreier Gemische angegeben, welche alle drei nach 45 Sekunden die Trübung erkennen liessen und durch Zusammengiessen von 8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat und 5 ccm $^1/_{100}$-norm. Salzsäure entstanden waren.

Tabelle 12.

| Zeit in Sek. | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| 10 | — | — | 0·010686 |
| 20 | 0·011177 | 0·010102 | 0·010677 |
| 30 | 0·011173 | 0·010094 | 0·010664 |
| 40 | 0·011163 | 0·010089 | 0·010650 |
| 50 | 0·011145 | 0·010084 | — |
| 60 | 0·011128 | 0·010064 | 0·010642 |
| 70 | — | 0·010048 | — |

| Zeit in Sek. | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| 80 | 0·011096 | — | 0·010622 |
| 90 | 0·011085 | 0·010037 | 0·010616 |
| 120 | — | 0·010019 | — |
| 130 | — | — | 0·010584 |
| 150 | — | 0·009983 | 0·010560 |
| 180 | 0·011065 | 0·009970 | 0·010556 |

Die drei Zahlenreihen stimmen mit einander innerhalb 10 % überein. Diese grosse Differenz muss auf die Ungenauigkeit geschoben werden, mit welcher die Mischung in höchstens 2 Sekunden bewerkstelligt werden musste. Dennoch zeigen alle drei Kurven (siehe Figur 3), bei denen die Zeiten als Abscissen, die spezifischen Leitfähigkeiten als Ordinaten aufgetragen sind, in der Nähe von 45 Sekunden den Beginn einer Beschleunigung der Reaktion an.

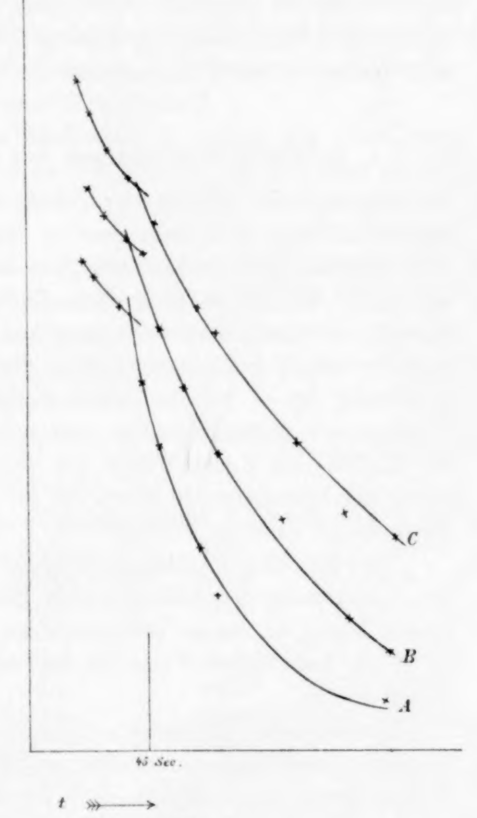


Fig. 3.

Es möge noch einmal betont werden, dass auf diese Thatsache des Beginnes einer Beschleunigung kein grosses Gewicht gelegt werden darf, die Fehler der einzelnen Beobachtung sind so beträchtlich, dass es wohl möglich ist, die Punkte der ersten und der letzten Messung durch eine einzige Kurve zu verbinden, welche das Gebiet der Beobachtungsfehler nicht durchschneidet.

Die vorliegenden Versuche hatten es somit ergeben, dass die Messung der spezifischen Leitfähigkeiten eines Gemisches von Natriumhyposulfit und Säure kein exaktes Mittel an die Hand giebt, um den Augenblick zu bestimmen, wo der sich bildende Schwefel aus der Lösung sich

auszuscheiden beginnt. Durch obige Versuche konnte auch die Frage nicht entschieden werden, ob gerade zur Zeit des Sichtbarwerdens der Niederschlag des Schwefels in der Lösung beginnt, oder ob es sich bei der Trübungserscheinung um einen blossenSchwellenwert des menschlichen Sehvermögens handelt. Sowohl die Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes, wie auch die obigen Leitfähigkeitsversuche machen solch eine Annahme unwahrscheinlich; sie weisen darauf hin, dass erst im Augenblick der Trübung aus der an Schwefel übersättigten Lösung der Schwefel sich ausscheidet. Die Frage nach der Existenz einer „metastabilen Grenze" konnte ebenfalls durch die obigen Versuche nicht zur Entscheidung gebracht werden, wenn die wenigen Versuche auch eher für eine solche als gegen sie sprechen.

### 7. Leitfähigkeitsmessungen mit isohydrischen Lösungen.

Der zeitliche Verlauf der Zersetzung einer angesäuerten Natriumhyposulfitlösung lässt sich, wie es die Arbeit von Foussereau dargethan hatte, durch Beobachtung ihrer Leitfähigkeitsänderungen messend verfolgen. Die Frage nach dem Einfluss der Konzentration des Gemisches auf den Reaktionsvorgang war von Foussereau dahin beantwortet worden, dass, je verdünnter die Lösungen, desto langsamer die Zersetzung ist — weitere zahlenmässige Gesetzmässigkeiten sind von Foussereau nicht aufgesucht und aufgestellt worden. Namentlich was den Einfluss der Konzentration des Salzes, sowie der Konzentration und Natur der hinzugesetzten Säure auf den Verlauf der Reaktion anbetrifft, liegen keine weiteren Versuche von Foussereau vor.

Nachdem sich die Abhängigkeit der Trübungserscheinung von Natur und Verdünnung der hinzugesetzten Säure in gesetzmässiger Form dargethan hatte, war es zu erwarten, dass auch der Verlauf der Reaktion selbst in bestimmter Weise als abhängig von jenen Faktoren sich erweisen würde.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse kennen zu lernen, sind die folgenden Leitfähigkeitsversuche ausgeführt worden. Es wurde mit Wechselstrom und Telephon nach der Kohlrauschschen Methode gearbeitet. In dem auf 20° gehaltenen Thermostaten befand sich das Arrheniussche Widerstandsgefäss, welches 10 ccm der zu untersuchenden Lösung enthielt. Durch ein im Hartgummideckel befindliches Loch wurden dann 10 ccm einer vorgewärmten Säurelösung hinzugegossen, mit den Elektroden wurde die Flüssigkeit gerührt, und die Messungen konnten beginnen.

Zur Verwendung kamen je fünf verschiedene Konzentrationen von Natriumhyposulfitlösungen, welche, mit je zwei verschiedenen Verdünnungen isohydrischer Salzsäure- und Oxalsäurelösungen gemischt, auf die Veränderung ihrer Leitfähigkeiten untersucht wurden. Eine besondere Schwierigkeit bot die Reinigung der Elektroden, welche nach jedem Versuch mit einer hellblauen Schicht niedergefallenen Schwefels überdeckt waren. Als beste Reinigungsmethode erwies es sich, die Elektroden in eine Lösung von Natriumsulfit zu tauchen und letztere bis zum Sieden zu erhitzen. In demselben Augenblick, wo die ersten Blasen auftraten, sah man, wie plötzlich die hellblaue Farbe der Elektroden verschwand: der Schwefel hatte sich gelöst. Die Lösung von Natriumsulfit hielt sich monatelang nahezu unverändert, nachdem ihr 1—2 Volumprozente Alkohol hinzugefügt waren [1]).

In den folgenden Tabellen sind unter $\lambda_1$ und $\lambda_2$ die gefundenen Zahlenwerte für die spezifischen Leitfähigkeiten der betreffenden Gemische angegeben. Die beiden Reihen entsprechen Parallelversuchen, welche in verschiedenen Gefässen und zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden sind. In der letzten Spalte sind die prozentischen Veränderungen der Leitfähigkeiten verzeichnet. Eine übersichtliche Darstellung der letzteren ist in der Tabelle 31 wiedergegeben, zugleich wird auch an jener Stelle die Berechnungsweise dieser Grössen erörtert werden.

Tabelle 13.

Gemisch I: 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $HCl$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 9·134 | 9·084 | 9·109 | 9·2 |
| 5 | 9·105 | 9·000 | 9·008 | 10·2 |
| 10 | 8·885 | 8·873 | 8·879 | 11·5 |
| 30 | 8·588 | 8·623 | 8·605 | 14·2 |
| 45 | 8·539 | 8·556 | 8·547 | 14·8 |
| 60 | 8·472 | 8·472 | 8·472 | 15·6 |
| 120 | 8·375 | 8·388 | 8·381 | 16·5 |
| 180 | 8·313 | 8·342 | 8·328 | 17·0 |
| 240 | 8·304 | 8·324 | 8·314 | 17·2 |

Tabelle 14.

Gemisch II: 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{95·69}$-norm. $(COOH)_2$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 9·042 | 8·887 | 8·964 | 9·5 |
| 5 | 8·938 | 8·772 | 8·860 | 10·6 |
| 10 | 8·759 | 8·672 | 8·715 | 12·2 |

[1]) Bigelow, Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 30 | 8·493 | 8·427 | 8·460 | 14·6 |
| 40 | 8·425 | 8·389 | 8·407 | 15·2 |
| 60 | 8·373 | 8·345 | 8·360 | 15·6 |
| 120 | 8·270 | 8·241 | 8·256 | 16·6 |
| 180 | 8·225 | 8·233 | 8·229 | 16·9 |

Tabelle 15.

Gemisch III: 10 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $HCl$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 5·575 | 5·578 | 5·576 | 9·9 |
| 5 | 5·526 | 5·530 | 5·528 | 10·7 |
| 10 | 5·446 | 5·484 | 5·465 | 11·7 |
| 20 | 5·363 | 5·389 | 5·376 | 13·1 |
| 60 | 5·123 | 5·105 | 5·114 | 17·4 |
| 120 | 4·943 | 4·944 | 4·944 | 20·1 |
| 180 | 4·861 | — | — | (21·4) |
| 240 | 4·835 | 4·791 | 4·813 | 22·2 |
| 300 | 4·775 | 4·781 | 4·778 | 22·8 |

Tabelle 16.

Gemisch IV: 10 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{95·69}$-norm. $(COOH)_2$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 5·418 | 5·441 | 5·430 | 10·4 |
| 5 | 5·354 | 5·400 | 5·377 | 11·3 |
| 10 | 5·308 | 5·309 | 5·309 | 12·4 |
| 30 | 5·120 | 5·138 | 5·129 | 15·4 |
| 60 | 4·996 | 4·980 | 4·988 | 17·7 |
| 120 | 4·847 | 4·807 | 4·827 | 20·4 |
| 180 | 4·730 | 4·730 | 4·730 | 21·8 |
| 240 | 4·658 | 4·707 | 4·696 | 22·5 |

Tabelle 17.

Gemisch V: 10 ccm $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $HCl$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 3·200 | 3·204 | 3·202 | 11·3 |
| 5 | 3·173 | 3·167 | 3·170 | 12·2 |
| 10 | 3.142 | 3·148 | 3·145 | 12·9 |
| 20 | 3·094 | 3·121 | 3·107 | 14·0 |
| 60 | 2·978 | 3·007 | 2·992 | 17·2 |
| 120 | 2·858 | 2·863 | 2·860 | 20·8 |
| 180 | 2·779 | 2·771 | 2·775 | 23·2 |
| 240 | 2·715 | 2·724 | 2·720 | 24·8 |

Tabelle 18.

Gemisch VI: 10 ccm $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{95·69}$-norm. $(COOH)_2$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 3·076 | 3·111 | 3·093 | 11·3 |
| 5 | 3·048 | 3·083 | 3·065 | 12·1 |
| 10 | 3·025 | 3·046 | 3·036 | 12·9 |

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 2·986 | 2·976 | 2·981 | 14·4 |
| 30 | 2·951 | 2·938 | 2·945 | 15·5 |
| 40 | 2·922 | 2·923 | 2·876 | 16·1 |
| 60 | 2·884 | 2·869 | 2·923 | 17·5 |
| 80 | 2·852 | 2·843 | 2·848 | 18·3 |
| 120 | 2·786 | 2·775 | 2·780 | 20·2 |
| 180 | 2·724 | 2·731 | 2·728 | 21·7 |
| 240 | 2·659 | 2·677 | 2·668 | 23·5 |

## Tabelle 19.

Gemisch VII: 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $HCl$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 2·493 | 2·493 | 2·493 | 7·8 |
| 5 | 2·484 | 2·474 | 2·479 | 8·3 |
| 10 | 2·465 | 2·458 | 2·463 | 9·0 |
| 20 | 2·439 | 2·414 | 2·426 | 10·3 |
| 60 | 2·360 | 2·330 | 2·345 | 12·5 |
| 120 | 2·281 | 2·242 | 2·261 | 16·0 |
| 240 | 2·164 | 2·117 | 2·140 | 20·5 |

## Tabelle 20.

Gemisch VIII: 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 100 ccm $^1/_{95·69}$-norm. $(COOH)_2$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 2·387 | 2·390 | 2·389 | 7·4 |
| 5 | 2·380 | 2·371 | 2·375 | 8·9 |
| 10 | 2·370 | 2·369 | 2·369 | 9·1 |
| 20 | 2·344 | 2·330 | 2·337 | 9·7 |
| 30 | 2·328 | 2·315 | 2·321 | 10·0 |
| 40 | 2·306 | 2·297 | 2·301 | 10·8 |
| 60 | 2·270 | 2·267 | 2·269 | 12·2 |
| 80 | 2·248 | 2·238 | 2·243 | 13·1 |
| 120 | 2·204 | 2·189 | 2·196 | 14·8 |
| 180 | 2·153 | 2·141 | 2·147 | 17·0 |
| 300 | 2·054 | 2·045 | 2·049 | 20·6 |
| 500 | 1·943 | 1·944 | 1·944 | 24·6 |

## Tabelle 21.

Gemisch IX: 10 ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $HCl$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 2·102 | 2·108 | 2·105 | 5·9 |
| 5 | 2·098 | 2·099 | 2·099 | 6·2 |
| 10 | 2·084 | 2·084 | 2·084 | 6·8 |
| 20 | 2·060 | 2·066 | 2·063 | 7·8 |
| 40 | 2·025 | 2·031 | 2·028 | 9·4 |
| 60 | 1·993 | 1·995 | 1·994 | 10·8 |
| 120 | 1·914 | 1·924 | 1·919 | 14·2 |
| 240 | 1·803 | 1·814 | 1·809 | 19·1 |

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|

Tabelle 22.

Gemisch X: 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{95\cdot69}$-norm. $(COOH)_2$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 1·982 | 1·972 | 1·977 | 6·3 |
| 5 | 1·972 | 1·966 | 1·969 | 6·7 |
| 10 | 1·964 | 1·958 | 1·961 | 7·1 |
| 20 | 1·947 | 1·940 | 1·944 | 7·9 |
| 40 | 1·918 | 1·905 | 1·912 | 9·4 |
| 60 | 1·910 | 1·897 | 1·904 | 9·8 |
| 120 | 1·844 | 1·840 | 1·842 | 12·8 |
| 180 | 1·814 | 1·806 | 1·810 | 14·3 |
| 240 | 1·771 | 1·769 | 1·770 | 16·2 |

In den obigen zehn Tabellen sind die spezifischen Leitfähigkeiten von zehn Gemischen wiedergegeben, welche durch Kombination aller Thiosulfatlösungen mit den beiden konzentrierteren Säuren ($^1/_{100}$-norm. $HCl$ und $^1/_{95\cdot69}$-norm. $(COOH)_2$) entstanden waren.

Einige Eigentümlichkeiten und Gesetzmässigkeiten des Reaktionsverlaufs lassen sich aus den beobachteten Zahlen feststellen. Trägt man die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man Kurven, welche desto steiler am Anfange der Reaktion verlaufen und um so früher sich abflachen, je konzentrierter die Natriumhyposulfitlösung ist. Es ergiebt sich so das Bild, dass die Krümmung der Kurve um so ausgesprochener ist, je konzentrierter das Gemisch in Bezug auf Thiosulfat ist. Salzsäure und Oxalsäure geben dem Verlauf der Reaktion ein gleiches Aussehen. Bringen isohydrische Lösungen von Salzsäure oder Oxalsäure die Zersetzung hervor, so sind auch die absoluten Werte der spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Gemische bis auf etwa 2% gleich, wobei stets das Gemisch mit der Oxalsäure die kleinere Leitfähigkeit hat.

Dieselben Gesetzmässigkeiten finden sich auch in den folgenden Tabellen wieder, welche die spezifischen Leitfähigkeiten derjenigen Gemische enthalten, bei denen die Zersetzung des Salzes durch die beiden verdünnteren Säuren ($^1/_{1000}$-norm. $HCl$ und $^1/_{1015}$-norm. $(COOH)_2$) hervorgerufen worden ist.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|

Tabelle 23.

Gemisch XI: 10 ccm $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1000}$-norm. $HCl$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 2·054 | 2·040 | 2·047 | — |
| 5 | 2·045 | 2·030 | 2·038 | 0·1 |
| 10 | 2·032 | 2·019 | 2·015 | 0·8 |

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 2·028 | 2·000 | 2·014 | 1·3 |
| 20 | 2·010 | 1·993 | 2·001 | 1·9 |
| 25 | 1·997 | 1·987 | 1·992 | 2·4 |
| 30 | 1·995 | 1·977 | 1·986 | 2·7 |
| 60 | 1·976 | 1·951 | 1·963 | 3·8 |
| 20 | 1·970 | 1·938 | 1·954 | 4·3 |

Tabelle 24.

Gemisch XII: 10 ccm $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1015}$-norm. $(COOH)_2$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 2·021 | 2·034 | 2·028 | 0·2 |
| 5 | 2·019 | 2·031 | 2·025 | 0·4 |
| 10 | 2·018 | 2·018 | 2·018 | 0·7 |
| 20 | 2·001 | 2·008 | 2·004 | 1·4 |
| 30 | 1·994 | 1·995 | 1·994 | 1·9 |
| 40 | 1·985 | 1·988 | 1·986 | 2·3 |
| 60 | 1·973 | 1·972 | 1·972 | 3·0 |
| 100 | 1·946 | 1·950 | 1·948 | 4·2 |
| 120 | 1·939 | 1·940 | 1·940 | 4·5 |
| 180 | 1·920 | 1·920 | 1·920 | 5·5 |
| 240 | 1·909 | 1·909 | 1·909 | 6·1 |

Tabelle 25.

Gemisch XIII: 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1000}$-norm. $HCl$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 1·151 | 1·148 | 1·150 | — |
| 5 | 1·133 | 1·136 | 1·135 | — |
| 10 | 1·118 | 1·120 | 1·119 | 1·2 |
| 20 | 1·094 | 1·096 | 1·095 | 3·3 |
| 25 | 1·084 | 1·086 | 1·085 | 4·3 |
| 30 | 1·074 | 1·076 | 1·075 | 5·1 |
| 40 | 1·062 | 1·064 | 1·063 | 6·2 |
| 60 | 1·047 | 1·047 | 1·047 | 7·6 |
| 120 | 1·038 | 1·035 | 1·037 | 8·5 |
| 180 | 1·035 | 1·032 | 1·034 | 8·8 |

Tabelle 26.

Gemisch XIV: 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1015}$-norm, $(COOH)_2$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 1·116 | 1·126 | 1·121 | 0·5 |
| 5 | 1·113 | 1·108 | 1·111 | 2·5 |
| 10 | 1·105 | 1·081 | 1·093 | 3·1 |
| 20 | 1·086 | 1·061 | 1·074 | 4·7 |
| 30 | 1·070 | 1·055 | 1·062 | 5·8 |
| 40 | 1·058 | 1·047 | 1·052 | 6·6 |
| 60 | 1·041 | 1·031 | 1·036 | 8·0 |
| 100 | 1·016 | 1·014 | 1·015 | 9·9 |
| 120 | 1·008 | 1·010 | 1·009 | 10·4 |
| 150 | 1·003 | 1·002 | 1·003 | 10·9 |

Tabelle 27.

Gemisch XV: 10 ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1000}$-norm. $HCl$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·674 | 0·674 | 0·674 | — |
| 5 | 0·666 | 0·672 | 0·669 | — |
| 10 | 0·659 | 0·666 | 0·663 | 0·3 |
| 20 | 0·652 | 0·656 | 0·654 | 1·3 |
| 30 | 0·643 | 0·648 | 0·646 | 2·5 |
| 40 | 0·633 | 0·641 | 0·637 | 3·9 |
| 60 | 0·625 | 0·630 | 0·628 | 5·5 |
| 80 | 0·620 | 0·622 | 0·621 | 6·6 |
| 100 | 0·612 | 0·616 | 0·614 | 7·7 |
| 120 | 0·604 | 0·608 | 0·606 | 8·9 |

Tabelle 28.

Gemisch XVI: 10 ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. 10 ccm $^1/_{1015}$-norm. $(COOH)_2$.

| Minuten | $\lambda_1 . 10^3$ | $\lambda_2 . 10^3$ | Mittel | % |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·674 | 0·673 | 0·673 | — |
| 5 | 0·670 | 0·671 | 0·670 | — |
| 10 | 0·663 | 0·662 | 0·662 | — |
| 20 | 0·656 | 0·655 | 0·655 | 0·5 |
| 30 | 0·646 | 0·650 | 0·648 | 1·7 |
| 40 | 0·639 | 0·642 | 0·640 | 2·8 |
| 60 | 0·624 | 0·628 | 0·626 | 4·9 |
| 100 | 0·601 | 0·609 | 0·605 | 8·0 |
| 120 | 0·594 | 0·600 | 0·597 | 9·2 |
| 180 | 0·572 | 0·578 | 0·575 | 12·5 |
| 240 | 0·555 | 0·562 | 0·558 | 15·0 |

Dieselben Gesetzmässigkeiten wie bei den ersten Versuchen treten auch hier, allerdings viel weniger scharf, zu Tage. Zugleich ergiebt es sich, dass die konzentrierteren Säuren in derselben Zeit eine weit grössere Zersetzung hervorrufen, als die verdünnteren.

Unter diesen letzten Tabellen fehlen diejenigen, welche den Gemischen entsprechen, die durch Zusammenbringung der beiden konzentrierteren Thiosulfatlösungen ($^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-norm.) mit den beiden verdünnteren Säuren entstanden waren. Bei diesen war das Verhältnis der Konzentrationen ein gar zu ungleiches — es zeigte sich, dass die Leitfähigkeiten solcher Gemische nur während der ersten 30 Minuten abnahmen, und zwar nicht mehr, als um 1%.

Der Charakter des Reaktionsverlaufs wird besonders deutlich durch die Tabelle 31 veranschaulicht, welche in übersichtlicher Weise die prozentischen, d. h. die mit 100 multiplizierten relativen Veränderungen der Leitfähigkeiten der 16 Gemische wiedergiebt. Bei Berechnung dieser Werte konnte die Frage aufgestellt werden, welcher Wert der spezi-

fischen Leitfähigkeit als der Anfangswert in Rechnung gebracht werden sollte. Foussereau, welcher bei seinen Untersuchungen auch die relativen Veränderungen der Widerstände als Mass des Reaktionsfortschrittes in Betracht zog, bediente sich bei Berechnung dieser Grössen des Ausdruckes:

$$\alpha = \frac{W_t - W_1}{W_t},$$

wo $W_1$ den Widerstand der Flüssigkeit bedeutet, wie er bei der ersten Messung 10—15 Minuten nach der Mischung beobachtet wurde; $W_t$ ist der Widerstand nach $t$ Minuten. Weil jedoch alle Gemische schon vor der ersten Messung eine grössere oder kleinere, jedenfalls beträchtliche Zersetzung erfahren haben, so können die so definierten relativen Veränderungen kein genaues Bild des Reaktionsverlaufes geben; das Bild erscheint verschoben, um so mehr, je konzentrierter die zu untersuchende Flüssigkeit war.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man bei der Berechnung der relativen Veränderungen für den Anfangswert die Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten zu Grunde legt. Unter der Annahme, dass im ersten Augenblick des Zusammengiessens die Leitfähigkeiten der Salz- und Säurelösungen sich addieren — wobei zu berücksichtigen ist, dass dabei jede derselben auf ihr doppeltes Volum verdünnt wird —, erhält man Zahlen, welche den möglichen Maximalwert der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches im ersten Augenblick des Entstehens wiedergeben.

Dieser Wert wurde bei Berechnung der relativen Leitfähigkeiten eines Gemisches als Anfangswert in Rechnung gebracht, und die in der Tabelle 31 wiedergegebenen Prozentzahlen sind definiert durch den Ausdruck:

$$\alpha = \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_0},$$

wo $\lambda_0$ die Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten, $\lambda_t$ die beobachtete Leitfähigkeit des Gemisches zur Zeit $t$ bedeutet.

Für die Lösungen des Natriumsalzes und der Säuren wurden folgende, teils gemessenen, teils interpolierten spezifischen Leitfähigkeiten zu Grunde gelegt:

Tabelle 29.

| | $v$ | $\lambda . 10^3$ |
|---|---|---|
| $Na_2S_2O_3$ | 20 | 8·285 |
| „ | 40 | 4·440 |
| „ | 100 | 1·864 |
| „ | 200 | 0·957 |
| „ | 400 | 0·489 |

| | $v$ | $\lambda.10^3$ |
|---|---|---|
| $HCl$ | 200 | 1·748 |
| „ | 2000 | 0·178 |
| $(COOH)_2$ | 191·38 | 1·625 |
| „ | 2030 | 0·169 |

Einen Überblick darüber, in welch verschiedenem Grade die einzelnen Flüssigkeiten eine Abnahme der Leitfähigkeit in den ersten zwei Minuten nach der Mischung zeigen, erhält man durch die folgende Tabelle, in welcher die aus der Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten berechneten und die bei der ersten Messung nach zwei Minuten beobachteten Leitfähigkeiten wiedergegeben sind.

Tabelle 30.

| | Gemisch: | | $\lambda_0.10^3$ berechnet | $\lambda_1.10^3$ beobachtet | $^0/_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ | I | $^1/_{100}$-n. $HCl$ | 10·033 | 9·109 | 9·2 |
| „ „ | II | $^1/_{95\cdot69}$-n. $(COOH)_2$ | 9·907 | 8·964 | 9·5 |
| $^1/_{20}$ „ | III | $^1/_{100}$-n. $HCl$ | 6·188 | 5·576 | 9·9 |
| „ „ | IV | $^1/_{95\cdot69}$-n. $(COOH)_2$ | 6·062 | 5·430 | 10·4 |
| $^1/_{50}$ „ | V | $^1/_{100}$-n. $HCl$ | 3·612 | 3·202 | 11·3 |
| „ „ | VI | $^1/_{95\cdot69}$-n. $(COOH)_2$ | 3·468 | 3·039 | 11·3 |
| $^1/_{100}$ „ | VII | $^1/_{100}$-n. $HCl$ | 2·705 | 2·493 | 7·8 |
| „ „ | VIII | $^1/_{95\cdot69}$-n. $(COOH)_2$ | 2·579 | 2·389 | 7·4 |
| $^1/_{200}$ „ | IX | $^1/_{100}$-n. $HCl$ | 2·237 | 2·112 | 5·9 |
| „ „ | X | $^1/_{95\cdot69}$-n. $(COOH)_2$ | 2·111 | 1·977 | 6·3 |
| $^1/_{50}$ „ | XI | $^1/_{1000}$-n. $HCl$ | 2·040 | 2·047 | — |
| „ „ | XII | $^1/_{1015}$-n. $(COOH)_2$ | 2·033 | 2·028 | 0·2 |
| $^1/_{100}$ „ | XIII | $^1/_{1000}$-n. $HCl$ | 1·133 | 1·150 | — |
| „ „ | XIV | $^1/_{1015}$-n. $(COOH)_2$ | 1·126 | 1·121 | 0·5 |
| $^1/_{200}$ „ | XV | $^1/_{1000}$-n. $HCl$ | 0·665 | 0·674 | — |
| „ „ | XVI | $^1/_{1015}$-n. $(COOH)_2$ | 0·658 | 0·673 | — |

Die letzte Vertikalreihe der obigen Tabelle enthält die prozentischen Abnahmen der Leitfähigkeiten innerhalb der ersten zwei Minuten. Wie man sieht, handelt es sich hier bei der ersten Serie von Versuchen, welche den Mischungen mit den konzentrierteren Säuren entspricht, um ziemlich beträchtliche Grössen; die Gemische V und VI zeigen vor der ersten Beobachtung bereits eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit von 11 $^0/_0$! Zugleich wird es ersichtlich, dass diese anfängliche Abnahme der Leitfähigkeiten nur Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der Säuren ist, indem isohydrische Lösungen von Salzsäure und Oxalsäure eine gleiche anfängliche Zersetzung hervorrufen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der zweiten Serie von Versuchen. Der Säureanteil der Mischungen war hier in zehnmal

grösserer Verdünnung vorhanden, und es zeigte sich, dass die beobachteten Leitfähigkeiten grösser waren als die berechneten. Dieser Widerspruch lässt sich so erklären, dass hier bei der Berechnung der Anfangswerte der Leitfähigkeiten eine zu kleine spezifische Leitfähigkeit der Säuren zu Grunde gelegt worden ist. Der Unterschied zwischen berechneter und beobachteter Leitfähigkeit ist aber nur gering.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der prozentischen Abnahmen der Leitfähigkeiten aller 16 Mischungen ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Tabelle 31.

| Gemisch: | I | II | III | VI | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 Min. | 9·2 | 9·5 | 9·9 | 10·4 | 11·3 | 11·3 | 7·8 | 7·4 | 5·9 | 6·3 |
| 5 „ | 10·2 | 10·6 | 10·7 | 11·3 | 12·2 | 12·1 | 8·3 | 8·9 | 6·2 | 6·7 |
| 10 „ | 11·5 | 12·2 | 11·7 | 12·4 | 12·9 | 12·9 | 9·0 | 9·1 | 6·8 | 7·1 |
| 20 „ | — | — | 13·1 | — | 14·0 | 14·4 | 10·3 | 9·7 | 7·8 | 7·9 |
| 30 „ | 14·2 | 14·6 | — | 15·4 | — | 15·5 | — | 10·0 | — | — |
| 40 „ | — | 15·2 | — | — | — | 16·1 | — | 10·8 | 9·4 | 9·4 |
| 60 „ | 15·6 | 15·6 | 17·4 | 17·7 | 17·2 | 17·5 | 12·5 | 12·2 | 10·8 | 9·8 |
| 120 „ | 16·5 | 16·6 | 20·1 | 20·4 | 20·8 | 20·2 | 16·0 | 14·8 | 14·2 | 12·8 |
| 180 „ | 17·0 | 16·9 | 21·4 | 21·8 | 23·2 | 21·7 | — | 17·0 | — | 14·3 |
| 240 „ | 17·2 | — | 22·2 | 22·5 | 24·8 | 23·5 | 20·5 | — | 19·1 | 16·2 |

| Gemisch: | XI | XII | XIII | XIV | XV | XVI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 Min. | 0·1 | 0·4 | 0·0 | 2·5 | 0·0 | 0·0 |
| 10 „ | 0·8 | 0·7 | 1·2 | 3·1 | 0·3 | 0·0 |
| 20 „ | 1·9 | 1·4 | 3·3 | 4·7 | 1·3 | 0·5 |
| 30 „ | 2·7 | 1·9 | 5·1 | 5·8 | 2·5 | 1·7 |
| 60 „ | 3·8 | 3·0 | 7·6 | 8·0 | 5·5 | 4·9 |
| 120 „ | 4·3 | 4·5 | 8·5 | 10·4 | 8·9 | 9·2 |

Ein gleicher Reaktionsverlauf — sei die Zersetzung der Natriumhyposulfitlösung durch Salzsäure oder Oxalsäure hervorgerufen — ergiebt sich unmittelbar aus obigen Zahlen. Die Versuche haben es erwiesen, dass nicht nur der Trübungseintritt, sondern auch der Reaktionsverlauf selbst Funktion der Wasserstoffionenkonzentration und im übrigen unabhängig von der Natur der Säure und ihrem Titer ist.

## Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich in die folgenden Sätze zusammenfassen:

1. Die Zeit, nach welcher ein Gemisch von Säure- und Natriumthiosulfatlösung sich trübt, steht in gesetzmässiger, und zwar logarithmischer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der hinzugefügten Säure.

2. Isohydrische Säurelösungen ergeben gleiche Trübungszeiten.

3. Ein Zusatz von Natriumsulfit verzögert die Erscheinung, in einem bestimmten Gebiet behält jedoch die logarithmische Gesetzmässigkeit ihre Gültigkeit.

4. Die von Colefax beobachteten Reaktionen zwischen Natriumthiosulfat und Natriumsulfit gestatten es nicht, eine Gleichgewichtslage der umkehrbaren Reaktion

$$\text{Thiosulfat} = \text{Sulfit} + \text{Schwefel}$$

festzustellen.

5. Nicht nur die Trübungserscheinung, sondern auch der weitere Reaktionsverlauf selbst ist eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der hinzugesetzten Säure; isohydrische Lösungen verschiedener Säuren geben der Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung eine gleiche Geschwindigkeit.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Ostwald meinen aufrichtigen Dank für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen auszusprechen.

Herrn Dr. Bredig und Dr. Luther fühle ich mich ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
November 1899.

# Über einen Manostat[1]).

Von

**A. Smits.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Siedepunktserhöhung verdünnter Salzlösungen bemerkte ich, wie sehr die Genauigkeit der Ergebnisse durch die während der Versuche stattfindenden Schwankungen des Atmosphärendruckes gefährdet wurde. Dieses veranlasste mich dazu, einen Apparat (Manostat) zu konstruieren, mittels dessen man von diesen Schwankungen unabhängig wird, indem dieselben auf weniger als 1 mm Wasserdruck reduziert werden. Nebenstehende Figur 1 erläutert die Einrichtung des Apparates.

Es sei $X$ der Raum, in welchem der Druck konstant erhalten werden soll. Dieser Raum ist in Verbindung 1. mit dem offenen Schenkel eines U-förmigen Manometers und 2. mit einem Saugapparat und einem Gebläse.

Weiter ist eine Vorrichtung getroffen, durch welche, sobald das Quecksilberniveau in dem kurzen Schenkel unterhalb einer bestimmten Höhe $d$ fällt, die Verbindung zwischen $X$ und dem Gebläse unterbrochen wird, während zu gleicher Zeit dieser Raum mit dem Saugapparat in Verbindung gesetzt wird.

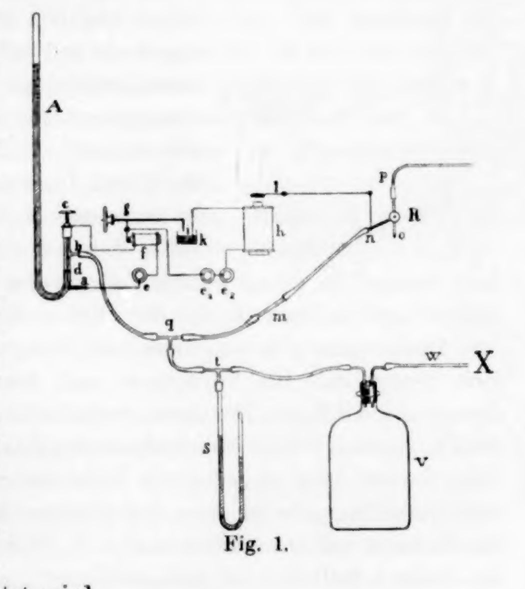



Fig. 1.

[1]) Mitgeteilt vom Verfasser aus: „Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. Amsterdam, 27. Novbr. 1897".

Ist nun, infolge des Saugens, das Quecksilber wieder bis *d* gestiegen, so tritt wiederum die Verbindung von *X* mit dem Gebläse ein.

Bleiben die Schwankungen des Quecksilbers in dem kurzen Schenkel sehr klein, so ist leicht einzusehen, dass der Druck in *X* innerhalb sehr enger Grenzen konstant gehalten werden kann.

*A* Fig. 1 ist ein an einer Seite zugeschmolzenes U-förmiges Glasrohr, welches als Manometer fungiert. Der eine Schenkel ist 1 m lang, der andere 20 cm. An diesen kurzen Schenkel sind zwei Glasröhrchen *a* und *b* seitlich angeschmolzen.

In das untere Röhrchen *a* ist ein Platindraht eingekittet, während das obere seitliche Rohr *b* offen ist.

Das Ende des kurzen Schenkels ist von einem an der Innenseite mit einem Schraubengewinde versehenen kupfernen Ring umgeben. In dieser Schraubenmutter kann ein Kupferstift mit Kopf *cd*, welche am unteren Ende eine Platinspitze hat, auf und ab geschraubt werden.

Über das Rohr *C* ist ein Kautschukschlauch geschoben, welcher zu einem näher zu beschreibenden Hahn *R* führt.

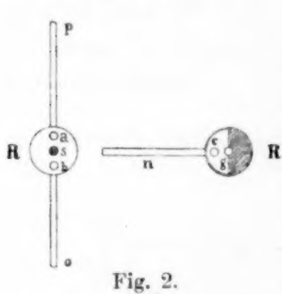


Fig. 2.

In Fig. 2 ist dieser Hahn detailliert gezeichnet. Derselbe besteht aus zwei Kupferscheiben *R* und *R'*. *R* ist an der Vorderseite flach abgedreht und mit zwei Öffnungen *a* und *b* versehen, welche mit den Rohren *p* und *o* kommunizieren. In der Mitte befindet sich ein kleiner Stift *s*. *R'* ist eine Scheibe von den nämlichen Dimensionen wie *R*; diese Scheibe ist indes nur zur Hälfte flach (der schraffierte Teil), während die andere Hälfte eine Höhlung besitzt. In diesen hohlen Teil mündet die Öffnung *c* des Rohres *n*, während *g* ein Loch ist für den Stift *s*, der als Axe benutzt wird.

Denkt man sich nun, dass die Scheibe *R'* umgedreht wird, und zwar derart, dass die Vorderseite nach hinten kommt, und wird sie sodann auf die Scheibe *R* gesetzt, wobei man die Axe *s* durch die Öffnung steckt, so wird, wenn das Rohr *n* abwärts bewegt wird, nur die Öffnung *b* sich dem umgedrehten Teile der Scheibe *R'* gegenüber befinden; die Öffnung *a* ist dann geschlossen. In diesem Falle ist also nur das Rohr *o* mit dem Röhrchen *n* in Verbindung. Bewegt man jetzt das Rohr *n* aufwärts, so wird in einem gewissen Momente die Öffnung *b* abgeschlossen, während die Öffnung *a* dem ausgehöhlten Teil der Scheibe *R* gegenüber kommt; infolge dessen kommuniziert dann das Rohr *p* mit dem Röhrchen *n*.

Weiter sei bemerkt, dass die Scheiben *R* und *R'* aufeinander geschliffen sind und durch eine Spiralfeder (mittels einer Schraube mit Mutter) aneinander gedrückt werden. In Fig. 1 ist das Rohr *o* abgeschlossen, und *p* mit dem Saugwerke des Apparates verbunden.

Der Grund, weshalb dies geschieht, wird weiter unten erwähnt werden.

Wie sich aus der schematischen Zeichnung ergiebt, bilden die Stange *cd*, die Quecksilbersäule *ad*, der Akkumulator *e* und die Windungen des Elektromagneten *f* einen Stromkreis, welcher geschlossen wird, sobald die Platinspitze der Stange *cd* das Quecksilber berührt.

Der Elektromagnet *f* mit Anker *g* funktioniert als Relais, da, wie ersichtlich, dieser Anker, der Quecksilbernapf *k*, die Windungen des Elektromagneten *h* und die zwei Akkumulatoren $e_1$ und $e_2$ einen zweiten Stromkreis bilden. Dieser wird beim Öffnen des ersten Stromkreises geschlossen, da beim Fallen des Ankers die Spitze *i* mit dem Quecksilber in dem Napfe *k* in Berührung kommt.

Ist der zweite Kreis geschlossen, so wird der Hebel *l* von dem Elektromagneten *h* angezogen.

Dieser Hebel ist mit dem Rohr *n* verbunden. Dieses geht deshalb beim Stromschluss so weit in die Höhe, dass *n* mit dem Aspirator in Verbindung kommt. Umgekehrt wird aber beim Öffnen des zweiten Kreises das Rohr *n* infolge der umgekehrten Bewegung des Hebels *l* sich abwärts bewegen, wodurch der Apparat ausgeschaltet wird.

Natürlicherweise ist dafür gesorgt, dass die Bewegungen der Hebel *g* und *l* so gering wie nur möglich sind.

Es befindet sich in der Leitung von dem Hahne *R* nach dem Manometer eine Kapillare *m* und ein T-förmiges Zwischenstück *q*, welches mit dem Raum *X* in Verbindung steht.

Zwischen *X* und *q* ist eine grosse Flasche *V* eingeschaltet, welche als Luftkissen dient. Weiter ist zur Kontrolle des Druckes bei *t* ein Wassermanometer angeschlossen.

Ist nun *w* mit *X* in Verbindung gesetzt, und der Stift *cd* so viel in die Höhe geschraubt, dass der erste Stromkreis offen ist, so ist der zweite geschlossen, somit kommuniziert *X* dann mit dem Saugrohr des Aspirators. Infolgedessen verringert sich der Druck in dem Apparate, wodurch das Quecksilber in dem kurzen Schenkel des Manometers langsam steigt. Berührt die Platinspitze von *cd* das Quecksilber, so wird der zweite Stromkreis geöffnet, indem der Anker des Elektromagneten *f* angezogen wird. Hierdurch erfolgt Ausschaltung des Aspirators. Wäre nun das Rohr *o* des Hahnes *R* mit einem Gebläse in

Verbindung, wie solches thatsächlich im Anfange meiner Versuche der Fall war, so würde der erste Stromkreis wegen der eintretenden Druckzunahme sehr bald geöffnet werden und $X$ wiederum mit dem Aspirator kommunizieren u. s. w.

Auch bei Benutzung der Kapillare $m$ und des Luftkissens $V$ waren indes selbst bei sehr schwachem Blasen die Druckschwankungen ziemlich beträchtlich.

Es wurde darauf das Rohr $o$ abgeschlossen.

Da nun der Druck in dem Apparate kleiner als eine Atmosphäre ist, so dringt durch kleine Öffnungen, welche stets vorhanden sind, langsam Luft in denselben ein und ersetzt in dieser Weise das Blasen. Ist der Aspirator so reguliert, dass nur langsam gesogen wird, so gelingt es leicht, die Druckschwankungen auf weniger als 1 mm Wasserdruck herabzusetzen.

Eine weitere Schwierigkeit, welche zu umgehen war, war die folgende. Nach einiger Zeit bedeckte sich die Oberfläche des Quecksilbers im Manometer infolge der Einwirkung der überspringenden elektrischen Funken mit einer Schicht von Quecksilberoxyd. Der Kontakt wird dann nicht mehr sofort unterbrochen, wenn das Quecksilberniveau unter $d$ sinkt. Der Apparat arbeitet nicht mehr scharf, und die Schwankungen vergrössern sich.

Um diesem Übelstand abzuhelfen, verfuhr ich folgendermassen:

In den kurzen Schenkel des Manometers brachte ich eine kleine, an einen dicken Platindraht genietete Platinplatte. Auf den Draht wurde ein Stück Kork geschoben, welches das Ganze auf dem Quecksilber schwimmend erhielt. Diese Vorrichtung leistete gute Dienste: der Kontakt trat von nun an vollkommen scharf ein. Einem eventuellen Hängenbleiben der Platinplatte an der Glaswandung des Manometerrohres wurde vorgebeugt, indem während der Arbeit ein kleiner Hammer aus Kork, der an dem Elektromagneten einer elektrischen Klingel befestigt war, fortwährend an das Rohr klopfte.

Der Druck innerhalb des Apparates ergiebt sich durch Subtraktion der Angabe des Wassermanometers von dem herrschenden Atmosphärendruck. Da nun aber der ganze Apparat nicht nur unabhängig von den Schwankungen des Atmosphärendruckes, sondern innerhalb gewisser Grenzen auch unabhängig von der Temperatur der Umgebung sein soll, so fragte es sich, in welcher Weise dies erreicht werden könnte.

Aus beistehender Zeichnung ist zu ersehen, dass, wenn das Manometerrohr vollkommen cylindrisch wäre und die Ausdehnung des Glases und Kupfers gegen diejenige des Quecksilbers vernachlässigt werden könnte, bei ungeändertem Stand des Quecksilberniveaus in dem kurzen

Schenkel, die Quecksilbersäule $h+a+l$ bei der Temperatur $t^0$ nicht demselben Drucke entspricht als die Säule $h'+a'+l'$ bei der Temperatur höheren $t'^0$.

Letztere Höhe wird einem grösseren Drucke entsprechen.

Der Druckunterschied ist indes thatsächlich kleiner, als man unter Vernachlässigung der Ausdehnung des Glases und des Kupferstiftes $cd$ erwarten würde. Die Korrektion für die Ausdehnung des Glases verringert den Unterschied. Die Korrektion für den Kupferstab hat in diesem Falle ein entgegengesetztes Vorzeichen und vergrössert somit diesen Unterschied wieder. Da indes die letztgenannte Korrektion viel kleiner ist als erstere, zeigt der Unterschied dennoch eine Abnahme.

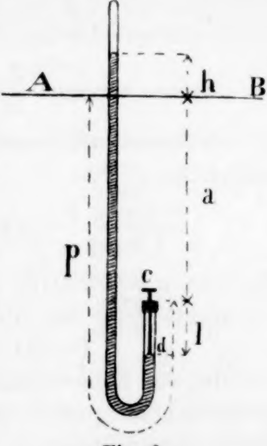



Fig. 3.

Es ist leicht einzusehen, dass man diesen noch verringern kann, indem man den langen Schenkel des Manometerrohres am oberen Ende über eine gewisse Länge von grösserem Lumen nimmt. Der Einfluss, welcher durch eine bestimmte Zunahme des Lumen erzielt wird, lässt sich folgendermassen bestimmen.

Wir setzen voraus, dass das Manometerrohr über eine Länge $h$ (siehe Fig. 3) einen grösseren Durchmesser besitzt. Der Durchmesser dieses Teils sei $D$, während derjenige des verjüngten Teiles $d$ sei. Die Länge der Kupferstabes sei $l$.

Ferner sei $p$ die Länge des Manometerrohres bis zur Linie $AB$.

Ist nun die Quecksilbersäule in dem kurzen Schenkel fortwährend in Kontakt mit dem Stift $cd$, so wird, wenn die Distanz der Quecksilberniveaus bei $0^0$ gleich $h+a+l$ ist, die Distanz $h'+a'+l'$ bei $t^0$ einem Drucke von $\frac{h'+a'+l'}{1+\alpha t}$ entsprechen.

Ist nun
$$\frac{h'+a'+l'}{1+\alpha t}-(h+a+l)=0,$$
so ist der Apparat unempfindlich gegen Temperaturschwankungen.

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{h'+a'+l'}{1+\alpha t}-(h+a+l)=\left\{(p-l)\frac{d}{D}-(a+l)\right\}\alpha t-$$
$$-\left\{{}^2/_3\,h+p\frac{d}{D}-{}^2/_3\,l\frac{d}{D}-{}^1/_3\,a\right\}\beta t+\left({}^1/_3\,l\frac{d}{D}+{}^1/_3\,l\right)\gamma t.$$

Hierin ist $\alpha$ = der kub. Ausdehnungskoëfficient des Quecksilbers,
$\beta$ = „ „ „ „ Glases,
$\gamma$ = „ „ „ „ Kupfers.

Setzen wir nun $\frac{d}{D} = 1$ und $h = 100$; $l = 100$; $a = 560$ und $p = 960$, was in Millimetern ungefähr den Dimensionen meines Apparates entspricht, so ist:

$$\frac{h' + a' + l'}{1 + \alpha t} - (h + a + l) = 200\,\alpha t - 773{\cdot}3\,\beta t + 66{\cdot}7\,\gamma t.$$

Da nun $\alpha = 0{\cdot}00018$, $\beta = 0{\cdot}000026$ und $\gamma = 0{\cdot}000019$ ist, so wird die rechte Seite der Gleichung:

$$0{\cdot}036\,t - 0{\cdot}020\,t + 0{\cdot}0013\,t = 0{\cdot}0173\,t.$$

Ist das Rohr vollkommen cylindrisch, so wird also bei einer Temperaturerhöhung um 1° der Druck innerhalb des Apparates um 0·0173 mm Quecksilber ansteigen.

Setzen wir $\frac{d}{D} = {}^7/_8$, so wird das zweite Glied der Gleichung:

$$0{\cdot}0167\,t - 0{\cdot}0172\,t + 0{\cdot}0012\,t = 0{\cdot}0007\,t.$$

In diesem Falle wird also eine Temperaturerhöhung von 1° den Druck nur um 0·0007 mm Quecksilber erhöhen.

Aus praktischen Rücksichten habe ich nicht an das obere Ende des Manometerrohres ein weiteres Rohr angesetzt, sondern ein solches benutzt, das ziemlich konisch war. Dieses Rohr (Länge 1·20 m) hatte am einen Ende einen Durchmesser von 14·8 mm, am anderen einen von 15·8 mm. Der Apparat, welcher mit diesem Rohr zusammengesetzt wurde, war, wie zu erwarten, nur wenig unempfindlich gegen Temperaturschwankungen als derjenige mit $\frac{d}{D}$.

Zur Prüfung des Apparates habe ich zu wiederholten Malen den Siedepunkt des Wassers zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf den Druck im Apparate habe ich einige Beobachtungsreihen angestellt, bei welchen die Temperatur im Arbeitsraum absichtlich geändert wurde. Erst nachdem der Apparat während zwei Stunden bei derselben Temperatur gearbeitet hatte, wurden die Ablesungen gemacht.

Nach jeder Beobachtung wurde die Verbindung mit der Atmosphäre während einiger Zeit wieder hergestellt; infolgedessen stieg dann der Siedepunkt um einige Hundertstel Grade. Sodann wurde diese Verbindung unterbrochen und der Apparat wieder in Thätigkeit gesetzt. Nach

einigen Minuten kam das Thermometer zur Ruhe und konnte abgelesen werden.

Die Beobachtungen wurden mit einem Differentialthermometer angestellt; es konnten Tausendstelgrade geschätzt werden.

Thermometerbeobachtungen:

| Temperatur des Arbeitsraumes 9° | Temperatur des Arbeitsraumes 12° | Temperatur des Arbeitsraumes 16° |
|---|---|---|
| 2·206 | 2·207 | 2·210 |
| 2·205 | 2·208 | 2·211 |
| 2·206 | 2·206 | 2·210 |
| 2·205 | 2·207 | 2·209 |
| 2·205 | 2·208 | 2·209 |
| 2·206 | 2·207 | 2·210 |

Aus der ersten und letzten Serie ergiebt sich, dass 7° Temperaturänderung des Arbeitsraumes einer Temperaturänderung von 0·0043 in der siedenden Flüssigkeit entsprechen; dieses ist ungefähr der Wert, welchen die Rechnung für den Fall $\frac{d}{D} = 1$ ergiebt.

Eine weitere Frage, welche durch den Versuch zu beantworten war, ist die: Bleibt der Druck in dem Apparat auch bei ziemlich grossen Druckänderungen der Atmosphäre konstant?

Zwecks näherer Untersuchung habe ich nun an drei verschiedenen Tagen den Siedepunkt des Wassers beobachtet und zu Anfang jeder Reihe das Barometer abgelesen, inzwischen aber an keinem der Apparate irgend welche Änderung vorgenommen. Auch die Temperatur des Arbeitsraumes wurde so gut wie möglich konstant gehalten. Ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde nach jeder Ablesung die Verbindung mit der Atmosphäre auf kurze Zeit hergestellt, sodann wieder unterbrochen. Zwecks Vermeidung von etwaigen Fehlern durch Auflösung des Glases während des Siedens wurden die Versuche an jedem Tag nicht länger als eine Stunde fortgesetzt.

Aus einem besonderem Grunde hatte ich die Menge des Quecksilbers im Manometerrohr etwas verringert; demzufolge sind die Beobachtungen in nachstehender Tabelle nicht direkt mit den früheren vergleichbar.

| Datum | Barometerhöhe in mm Quecksilber bei 0° | Temperatur des Arbeitsraumes | Ablesung am Thermometer |
|---|---|---|---|
| 13. Novbr. 1897 | 757·26 | 15° | 1·828 |
| | | 15° | 1·828 |
| | | 15° | 1·827 |
| | | 15° | 1·829 |
| | | 15° | 1·828 |

| Datum | Barometerhöhe in mm Quecksilber bei 0° | Temperatur des Arbeitsraumes | Ablesung am Thermometer |
|---|---|---|---|
| 15. Novbr. 1897 | 759·47 | 14·5° | 1·828 |
| | | 14·5° | 1·828 |
| | | 14·5° | 1·827 |
| | | 14·5° | 1·829 |
| | | 14·5° | 1·828 |
| 16. Novbr. 1897 | 773·01 | 15° | 1·828 |
| | | 15° | 1·829 |
| | | 15° | 1·827 |
| | | 15° | 1·828 |
| | | 15° | 1·829 |

Die grösste Abweichung ist somit 0·002°, welche dem Betrage der Beobachtungsfehler entspricht.

Aus Obigem ergiebt sich kurz folgendes:

1. Wenn die Zimmertemperatur um 7° zunimmt, steigt der Siedepunkt des Wassers um 0·0043°, weil sich der Druck in dem Apparat um 0·12 mm Quecksilber erhöht.

2. Da sich die Temperatur eines Zimmers während einiger Stunden bequem innerhalb 2° konstant halten lässt, liegen bei Benutzung des beschriebenen Apparates die Beobachtungsfehler des Siedepunkts, welche infolge von Temperaturschwankungen (welche nicht grösser als 2° sind) entstehen, innerhalb der Beobachtungsfehler.

Denn steigt die Temperatur des Zimmers um 2°, so steigt der Druck im Apparat um 0·034 mm, wodurch der Siedepunkt des Wassers um 0·001° erhöht wird.

3. Der Druck im Apparat bleibt auch bei ziemlich beträchtlichen Schwankungen des Atmosphärendruckes konstant.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium.

# Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle.

Von

**O. Šulc.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die etwa vor fünf Jahren ausgeführten Versuche über die Inversion der Saccharose durch ganz reines Wasser[1]) liessen einen grossen katalytischen Einfluss gewisser Metalle, namentlich der aus der Platingruppe, auf die eben angeführte Hydrolyse erkennen. Es ergab sich, dass einige dieser Metalle in Pulverform angewendet einen beschleunigenden (*Pt, Rh, Os, Pd*), andere einen verzögernden (*Ir*) Einfluss auf die Saccharoseinversion ausüben können. Der Einfluss der Metalle war damals auch dann wahrnehmbar, wenn Gefässe aus verschiedenem Material (*Cu, Ag, Pt*) zum Kochen der wässerigen Saccharoselösungsn benutzt wurden. Weitere, noch nicht veröffentlichte Versuche zeigten, dass auch Silberschwamm und Kupferschwamm sich als wirksam erwiesen, indem der erstere nur langsam, der letztere jedoch ziemlich energisch wirkend ist. Das schwammige Silber wurde aus reinem Silberchlorid mit reinem Zink nach dem Vorschlage von O. Kuhn[2]) reduziert, der Kupferschwamm aus einer reinen Lösung von Kupfersulfat ebenfalls durch reines Zink niedergeschlagen und womöglich unter Vermeidung von Oxydation ausgewaschen und bei niedriger Temperatur in Vacuo getrocknet. Die benutzte Saccharoselösung enthielt ungefähr 40 g Saccharose auf 100 ccm Wasser. Nach 16 stündigem Kochen erwiesen sich beide Lösungen ein wenig sauer[3]) und waren gelbbraun gefärbt, so dass die Polarisation erheblich erschwert war. Die mit Kupfer gekochte Lösung enthielt Spuren von Kupfer gelöst. Der zeitliche Verlauf der Polarisation war der folgende:

---

[1]) B. Raýman und O. Šulc, Diese Zeitschr. **21**, 481 (1896).

[2]) Chemiker-Zeitung **22**, 868.

[3]) Über die Natur der entstandenen Säure vgl. Raýman und Šulc, loc. cit. Seite 488. Die Bildung von sehr geringen Spuren von Ameisensäure ist sehr wahrscheinlich.

| Kochdauer | — | 20 %ige Saccharoselösung in Gegenwart von *Ag* | *Cu* |
|---|---|---|---|
| 0 h | + 11·95° | + 11·95° | + 11·95° |
| 3 | — | + 11·95 | — |
| 6 | + 11·88 | + 11·91 | + 11·28 |
| 12 | + 11·89 | + 11·57 | + 6·52 |
| 16 | — | + 11·33 | + 0·22 |
| 23 | + 11·79 | + 10·16 | — |

Diese Ergebnisse haben mich nun veranlasst, die Einwirkung der genannten Metalle auch auf die Hydrolyse anderer Polysaccharide, sowie auf andere Reaktionen, bei welchen Wasser addiert wird, näher zu verfolgen. Es wurden einstweilen die folgenden Reaktionen der Untersuchung unterworfen:

1. Die Hydrolyse der Saccharose, Maltose und Raffinose durch Wasser und sehr verdünnte Mineralsäuren bei Abwesenheit und Anwesenheit von Palladium.

2. Die Zersetzung von Amylacetat und Isobutylacetat beim Kochen mit Wasser, eventuell unter Anwesenheit von *Pd*, *Os*, *Rh*, *Ir*, *Cu*, *Ag*, *Hg*.

Unlängst haben nun G. Bredig und R. Müller von Berneck eine hochinteressante Abhandlung: „Über anorganische Fermente" (I. Teil: Über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds) veröffentlicht[1]), durch welche Arbeit durch die Anwendung kolloidaler („pseudohomogenen") Lösungen von Platin (oder überhaupt von Metallen), deren Metallkonzentration sich streng messen lässt, ein fundamentaler Fortschritt in dem quantitativen Studium der katalytischen Reaktionen gemacht worden ist. Deswegen beeile ich mich, nachträglich über meine oben angedeuteten Versuche mit pulverförmigen Metallen als Katalysatoren bei den hydrolytischen Reaktionen im möglichster Kürze zu referieren, da ein Zusammenhang dieser Thatsachen mit der Arbeit der genannten Autoren — wenigstens im weitesten Sinne des Wortes — nicht zu leugnen ist. Meine Arbeit stammt schon aus dem Jahre 1898 her[2]).

## I. Die Hydrolyse der Polysaccharide unter Einwirkung von Palladium.

Da sich in den vorausgehenden Versuchen das Palladium bezüglich der Katalyse als in so hohem Grade energisch bewährt hat, wurde es

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

[2]) Mitgeteilt in den Sitzungsberichten der böhmischen Akademie der Wissenschaften zu Prag vom 20. Januar 1899.

bei allen hier zu besprechenden Versuchen benutzt. Das Metall stammte von der Firma C. W. Heraeus in Hanau und wurde vor jedem Versuche stark bei Luftzutritt ausgeglüht und dann an der Luft bis zum Erkalten gelassen. Das bei allen Versuchen benutzte Wasser wurde besonders zu diesem Zwecke gereinigt und zeigte eine elektrische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ Einheiten (nach Ostwald).

1. Hydrolyse der Saccharose.

Über die Hydrolyse der Saccharose durch blosses reines Wasser ist schon früher berichtet worden[1]. Die Saccharose (von vorzüglicher und geprüfter Reinheit) wurde in dem reinen Wasser gelöst, und die Lösungen wurden im Rundkolben von hartem Glase (durch mehrtägiges Auskochen mit Wasser gereinigt) unter Anwendung einer entsprechend gebogenen Glasröhre als Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Es wurde das Palladium immer in einer Menge von 1 g auf 100 ccm Zuckerlösung zugesetzt und so viel von reinster Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, dass die Lösung in Bezug auf die Säure die gewünschte Normalität aufwies.

Zwei solche Saccharoselösungen in $^1/_{100}$-norm. *HCl* wurden z. B. zuerst bei der gewöhnlichen Temperatur aufbewahrt. Es betrug die Drehung:

| | ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| ursprünglich | + 19·04° | + 19·04° |
| nach sechs Tagen | + 12·54 | + 14·39. |

Bei Erwärmen von Saccharoselösungen derselben ursprünglichen Konzentration im Wasserbade auf 99° ergab sich, dass der zeitliche Verlauf der Hydrolyse durch $^1/_{100}$-norm. Salzsäure ein zu schneller ist, um durch Bestimmung der Drehung bequem verfolgt werden zu können. Nach $3^1/_2$stündigem Erhitzen sank die Drehung bei Abwesenheit des Palladiums von + 19·04° auf — 6·08°, bei Anwesenheit desselben auf — 5·07°. Die berechnete Enddrehung nach vollständiger Inversion beträgt für diese Lösung — 6·85°. Eine andere Lösung, welche ursprünglich eine Drehung von + 11·00° besass, zeigte nach 2·17 stündigem Kochen mit Palladium eine Drehung von — 3·27°, während sich für die vollständige Inversion der Wert — 3·46° berechnet.

Der Gang der Drehung kann jedoch zeitlich gut polarimetrisch verfolgt werden, wenn man die Säure sehr schwach wählt, z. B. $^1/_{1000}$-normal. Zwei solche Versuche, bei denen immer eine Lösung von 30 g Saccharose in 150 ccm Wasser benutzt worden ist, ergaben folgende Werte:

[1] Diese Zeitschr. **21**, 481 (1896).

| Dauer des Erhitzens | Saccharoselösung in $^1/_{1000}$-norm. *HCl* ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0·00 h | + 11·19° | + 11·19° |
| 0·33 | + 5·90 | + 7·65 |
| 0·75 | + 3·05 | + 6·09 |
| 1·50 | — 0·34 | + 3·77 |
| 3·00 | — 2·21 | + 0·88 |
| 5·50 | — 2·68 | + 1·34 |
| 8·50 | — 2·93 | — 2·50 |

Der berechnete Wert der Drehung für vollständige Inversion beträgt — 3·52°.

| Dauer des Erhitzens | Saccharoselösung in $^1/_{1000}$-norm. $H_2SO_4$ ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0·00 h | + 11·53° | + 11·53° |
| 0·33 | + 7·62 | + 10·55 |
| 0·83 | + 4·80 | + 10·10 |
| 2·00 | + 0·98 | + 8·90 |
| 4·00 | — 1·67 | + 6·28 |
| 6·00 | — 2·40 | + 3·80 |
| 9·00 | — 2·65 | + 0·10 |

Der berechnete Wert der Drehung für vollständige Inversion beträgt — 3·64°. In beiden Fällen musste der Versuch wegen eingetretener Braunfärbung der Lösungen unterbrochen werden.

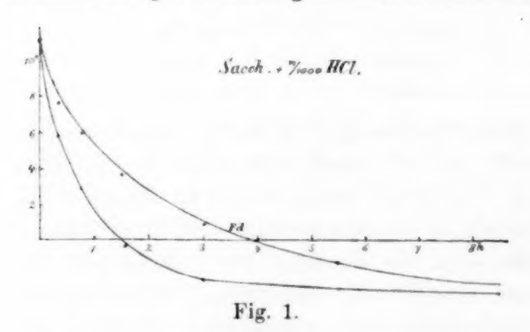



Fig. 1.

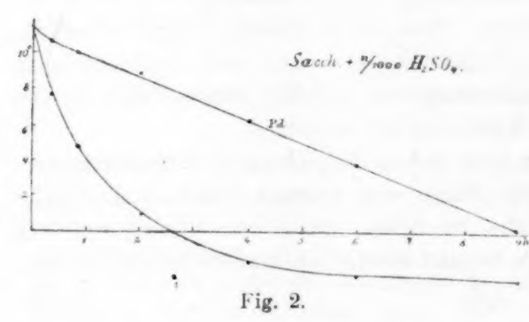



Fig. 2.

Die erhaltenen Resultate sind graphisch in der Fig. 1 und 2 dargestellt, indem die Kochdauer als Abscissen, die Drehungen als Ordinaten eingetragen wurden. Es wäre gewiss nicht statthaft, Hypothesen über die dargestellten Erscheinungen aufzustellen, bevor eine grössere Reihe von Versuchen nicht vorliegen wird.

2. Hydrolyse der Maltose.

Da in den vorhergehenden Studien mit der Maltose überhaupt nicht gearbeitet wurde, habe ich zuerst den Einfluss des Palladiums auf reine wässerige Maltoselösungen verfolgt, ohne Anwesenheit von Säuren.

Die benutzte Maltose wurde mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert, entsprach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ und zeigte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 138.2^{\circ}$, was ganz reiner Maltose entspricht.

Die Lösung enthielt 6·67 g wasserfreier Maltose in 100 ccm und wurde bis je 50 ccm in zwei Rundkolben verteilt und mit je 2 g Palladium im Wasserbade gekocht. Die Arbeit ist sehr erschwert dadurch dass die Lösungen beim Kochen sehr bald braun und daher für polarimetrische Messungen ungeeignet werden. Die färbenden Huminsubstanzen bilden sich zwar in geringer Menge, da die Drehung bloss auf eine unbedeutende Zersetzung der Maltose schliessen lässt, doch müssen sie ein erhebliches färbendes Vermögen besitzen. Der Verlauf der Drehung war der folgende:

| Dauer des Erhitzens | Wässerige Maltoselösung bei 99° ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0·00 h | + 9·22° | + 9·22° |
| 2·75 | + 8·56 | + 8·96 |
| 5·00 | + 8·25 | + 8·89 |
| 8·50 | + 7·94 | + 8·68 |
| 20·25 | + 7·74 | + 8·19 |

Es ist zu bemerken, dass sich die Lösung mit Palladium nur wenig färbte und trübte, so dass der ganze Versuch auch hier den Eindruck machte, dass das Palladium auf den Verlauf der Hydrolyse hemmend wirkte[1]).

$^1/_{100}$-norm. Salzsäure wirkte bei gewöhnlicher Temperatur bei Anwesenheit von Palladium auf Maltose auch noch nach sechstägigem Stehen nicht ein. Versuche mit $^1/_{100}$-norm. Salzsäure bei der Temperatur des Wasserbades führten nur zu unübereinstimmenden Resultaten, da die Hydrolyse in den ersten Minuten der Säureeinwirkung einen zu raschen Verlauf hat.

3. Hydrolyse der Raffinose.

Die zu den Versuchen benutzte reine Raffinose hatte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 103.9^{\circ}$.

[1]) Ich habe öfters beobachtet, dass, während die unsterilisierten Zuckerlösungen durch Vegetation von Schimmelpilzen zersetzt wurden, dies bei Anwesenheit von Palladium nicht geschah.

Es wurde wieder zuerst in rein wässeriger Lösung gearbeitet. Die Lösung enthielt 5·380 g Raffinose auf 100 ccm. Von dieser Lösung wurden einerseits 60 ccm für sich, andererseits 80 ccm mit 2 g Palladium gekocht. Es zeigte sich eine grosse Widerstandsfähigkeit der Raffinose gegen das kochende Wasser:

| Dauer des Erhitzens | Wässerige Raffinoselösung bei 99° ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0·0 h | + 5·57° | + 5·57° |
| 3·0 | + 5·49 | + 5·54 |
| 18·5 | + 5·43 | + 5·48 |
| 38·3 | + 5·44 | + 5·50 |
| 75·4 | + 5·33 | + 5·22 |

Was die Hydrolyse der Raffinose durch Säuren betrifft, so muss man der Thatsachen gedenken, welche Tollens und Scheibler fanden[1]), dass nämlich die Anfangsdrehung der Raffinoselösungen durch Einwirkung schwacher Säuren auf $^1/_2$, durch Einwirkung von stärkeren Säuren jedoch auf $^1/_5$ ihres Wertes zurückgeht. Zwei Versuchsreihen hatten folgenden Verlauf:

| Dauer des Erhitzens | Raffinoselösung in $^1/_{100}$-norm. *HCl* bei 99° ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0·00 h | + 4·74° | + 4·74° |
| 2·25 | + 2·36 | + 4·28 |
| 4·25 | + 2·29 | + 4·21 |
| 12·40 | + 2·14 | + 3·80 |
| 31·90 | + 2·07 | + 3·19 |

| Dauer des Erhitzens | Raffinoselösung in $^1/_{100}$-norm. $H_2SO_4$ bei 99° ohne *Pd* | mit *Pd* |
|---|---|---|
| 0 h | + 4·35° | + 4·35° |
| 1 | + 2·24 | + 3·13 |
| 3 | + 2·22 | + 3·00 |
| 9 | + 2·10 | + 2·91 |
| 16 | + 1·97 | + 2·75 |
| 28 | + 1·17 | + 2·46 |

Wegen Braunfärbung konnten die Lösungen weiter nicht gemessen werden. Die gewonnenen Resultate sind wieder graphisch in der Fig. 3 und 4 anschaulich dargestellt.

Auffällig ist das rasche Sinken der Drehung beim Anfang des Versuches. Nach dreistündigem Erhitzen ist der halbe Wert der Anfangsdrehung in beiden Fällen (ohne Palladium) erreicht.

[1]) Tollens, Lieb. Ann. **232**, 169. — R. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 782.

Aus allen angeführten Versuchen ist eine hemmende Wirkung des Palladiums auf die Hydrolyse der Polysaccharide durch verdünnte Säure ersichtlich.

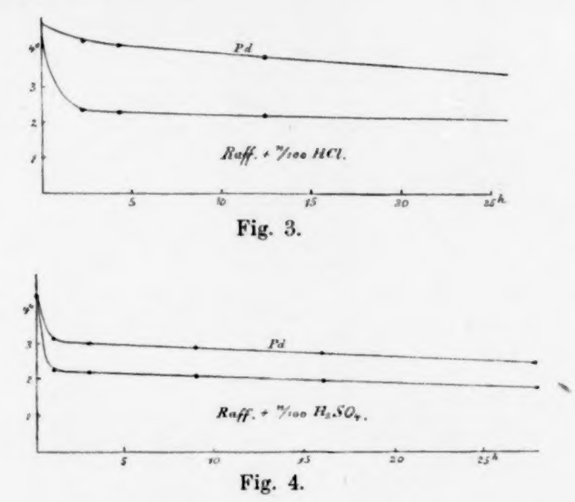



Fig. 3.

Fig. 4.

## 2. Esterzersetzung durch Wasser bei Anwesenheit einiger Metalle.

Die hier zu beschreibenden Versuche, welche mit Amylacetat und Isobutylacetat angestellt wurden, sollen hauptsächlich bloss in qualitativer Hinsicht die katalytische Wirkung der Metalle auf Esterzersetzung demonstrieren, indem mehrere Schwierigkeiten einer quantitativen Messung in der Inhomogenität der reagierenden Systeme vorliegen. Es wurde immer 100 ccm Wasser mit 10 ccm Ester überschichtet und eventuell 2 g des pulverförmigen Metalles zugesetzt. Das Erhitzen geschah in Rundkolben von hartem Glase (durch mehrtägiges Auskochen mit Wasser gereinigt), welche in ein lebhaft siedendes Wasserbad eingesetzt waren. Es wurden immer 10 ccm der wässerigen Schicht herauspipettiert und nach dem Erhalten mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge titriert. Es ist dann, unter Beibehalten derselben Bedingungen und also auch unter demselben Einfluss der unvermeidlichen Versuchsfehler und Unregelmässigkeiten, die Wirkung der Metalle aus den Vergleichsversuchen ersichtlich. Einige Reihen wurden durch Parallelversuche kontrolliert. welche hier nicht angeführt werden sollen. Die Hauptresultate sind die folgenden:

Amylacetat und Wasser.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 10·0 | 15·0 | 19·0 | 25·0 | 29·5 | 34·5 | 40·0 | 46·5 | 54·5 Stdn. |
| Titer | 0·00 | 0·80 | 1·53 | 1·75 | 3·00 | 4·06 | 5·10 | 6·10 | 7·80 | 10·02 ccm |

Amylacetat, Wasser und Palladium.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 9·0 | 20·5 | 30·2 | 40·5 | 50·2 | 60·0 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·34 | 0·60 | 0·95 | 1·10 | 1·40 | 1·76 ccm |

Amylacetat, Wasser und Osmium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 9·0 | 27·0 | 38·2 | 45·0 | 55·2 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·40 | 0·75 | 0·90 | 1·10 | 1·52 ccm |

Amylacetat, Wasser und Rhodium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·0 | 23·6 | 37·3 | 50·8 | 62·0 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·35 | 0·50 | 0·75 | 1·03 | 1·47 ccm |

Amylacetat, Wasser und Iridium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·2 | 26·3 | 36·2 | 47·0 | 65·2 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·00 | 0·05 | 0·10 | 0·20 | 0·25 ccm |

Amylacetat, Wasser und Kupfer.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 10·4 | 22·0 | 33·0 | 44·2 | 58·2 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·25 | 0·50 | 0·84 | 1·37 | 1·87 ccm |

Amylacetat, Wasser und Silber.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·2 | 26·2 | 36·2 | 47·0 | 65·2 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·20 | 0·30 | 0·45 | 0·55 | 0·73 ccm |

Ein interessantes Verhalten hat das Quecksilber gezeigt, indem es, obzwar in grosser Menge (17·2 g) angewendet, sich fast wirkungslos erwiesen hat. Man fand:

Amylacetat, Wasser und Quecksilber.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·0 | 24·0 | 35·7 | 47·2 | 57·7 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·73 | 1·95 | 3·94 | 6·25 | 8·60 ccm |

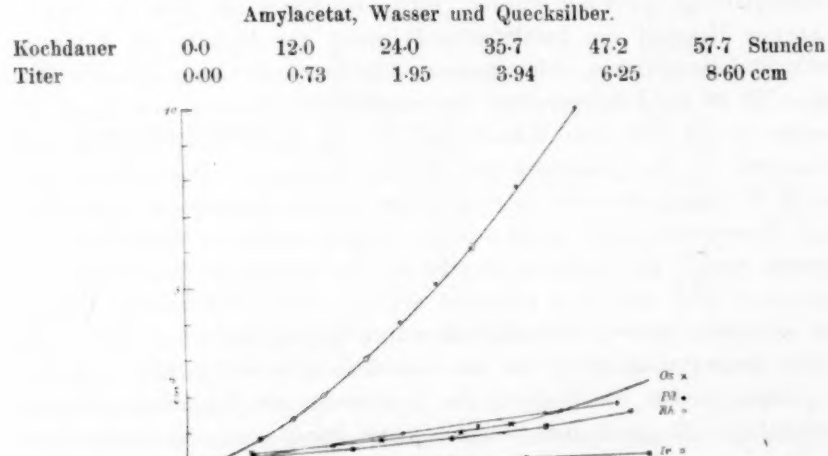


Fig. 5.

Das Resultat, welches noch durch eine Versuchsreihe kontrolliert wurde, wäre eine Stütze für die Anschauung, dass es sich in den oben

angeführten Fällen um eine Wirkung grosser Oberfläche der schwammigen Metalle handelt.

Die katalytische Wirkung der Metalle ist in den Figuren 5 und 6 graphisch veranschaulicht, indem die Kochdauer als Abscisse, die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Natronlauge als Ordinate eingetragen ist. Die starke hemmende Wirkung der Metalle auf die Esterzersetzung ist daraus ersichtlich. Namentlich das Iridium wirkte energisch, indem es die Acidität der wässerigen Schicht auf $^1/_{50}$ des bei dem Versuche mit blossem Wasser beobachteten Wertes herabsetzte.

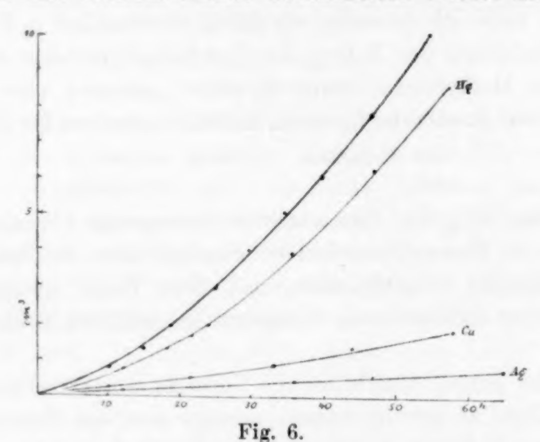



Fig. 6.

Mit Isobutylacetat wurden qualitativ ähnliche Ergebnisse gefunden. Nur ist hier der Umstand zu erwähnen, dass sich das Ester selbst mit Wasser nur gering zersetzte, so dass der Einfluss der Metalle bei dem kleinen Betrage der Acidität nur unsicher experimental verfolgt werden konnte. Zum Beispiel:

Isobutylacetat und Wasser.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·0 | 23·0 | 37·5 | 46·5 | 61·0 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·55 | 0·80 | 1·00 | 1·15 | 1·23 ccm |

Isobutylacetat, Wasser und Palladium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 12·5 | 23·5 | 34·0 | 47·0 | 58·5 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·10 | 0·16 | 0·32 | 0·62 | 0·95 ccm |

Isobutylacetat, Wasser und Iridium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochdaner | 0·0 | 12·0 | 23·0 | 37·5 | 46·5 | 61·0 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·09 | 0·15 | 0·21 | 0·30 | 0·37 ccm |

Isobutylacetat, Wasser und Silber.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kochdauer | 0·0 | 10·5 | 24·0 | 36·0 | 60·0 Stunden |
| Titer | 0·00 | 0·19 | 0·28 | 0·31 | 0·35 ccm |

Es ist wahrscheinlich, dass sich zu den Versuchen Ester mit grossem Molekulargewicht (z. B. Glyceride) besser eignen möchten, indem sie sich durch kochendes Wasser leichter zersetzen.

Das benutzte Amylacetat war vollkommen neutral, hatte einen Siedepunkt von 135·5° bis 137°, zeigte bei 16° eine Dichte von 0·874, und in 10 cm langer Schicht bei derselben Temperatur eine Drehung von $\alpha = +0{\cdot}23°$. Das Isobutylacetat war ebenfalls von vollkommen neutraler Reaktion, bei 20° betrug seine Dichte 0·887, und der Siedepunkt lag zwischen 115° bis 117°.

Zuletzt habe ich versucht, ob durch Anwesenheit z. B. von pulverförmigem Palladium der Betrag der Geschwindigkeitskonstante bei der Katalyse von Methylacetat durch Salzsäure geändert wird. Zwei Versuchsreihen mit annähernd $^1/_2$-norm. Salzsäure ergaben bei 25° im Mittel:

| | | |
|---|---|---|
| Ohne Palladium | konst. | = 0·00111, |
| mit „ | „ | = 0·00096. |

Der etwa 5% des Gesamtwertes betragende Unterschied ist zu gross, dass er Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden müsste, so dass es vielleicht möglich wäre, auf diese Weise quantitativ den Einfluss einiger Katalysatoren wenigstens in relativen Zahlen bestimmen zu können.

Ich habe jedoch absichtlich die Versuche unterbrochen, da mir der Wert derselben zu gering schien, solange man die Beschaffenheit der Katalysatoren (Feinheit der Verteilung, Beschaffenheit der Oberfläche) nicht, wenigstens annähernd, schätzen und ausdrücken kann.

Nachdem nun jetzt G. Bredig und R. Müller v. Berneck (l. c.) eine so einfache Darstellungsweise von pseudohomogenen Metalllösungen angegeben haben, wird das Studium katalytischer Vorgänge einen wissenschaftlich gesteigerten Wert annehmen, indem sich Katalysatoren von bestimmbaren Konzentrationen und Eigenschaften herstellen lassen.

**Prag**, Privatlaboratorium, im Januar 1900.

# Physikalisch-chemische Studien am Zinn.

Von

**Ernst Cohen.**

(Zweite Mitteilung.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über die beiden Modifikationen des Zinns wurde in erster Linie, zwecks Hervorrufung des Phänomens in grösserem Massstabe, ein Banca Zinnblock von etwa $^1/_2$ kg mit grauem Zinn eingeimpft und sodann, in Berührung mit Pinksalzlösung, während drei Wochen einer Temperatur von $-5^0$ ausgesetzt.

Umstehende Figur, nach einer Photographie angefertigt, zeigt, dass die ganze Oberfläche mit grauen Warzen besäht ist; nur an einzelnen Stellen tritt die ursprüngliche silberweisse Farbe des Metalls noch hervor (Fig. 1).

Nun einmal die Umwandlung eingeleitet worden ist, schreitet die Desaggregation bei gewöhnlicher Temperatur weiter fort.

2. In der ersten Mitteilung über die Umwandlung des Zinns[1]) wurde darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion:

weisses Zinn $\rightarrow$ graues Zinn

von $-83^0$ an steigt, bei der Nähe von etwa $-48^0$ ein Maximum erreicht, um dann endlich bei $+20^0$ den Wert Null zu erreichen.

Wie die dort gegebene Kurve ergiebt, ist die Geschwindigkeit im Temperaturintervall $+10^0$ bis $+20^0$ eine äusserst geringe. Wollte man die Umwandlung in diesem Intervall studieren, so wäre dafür eine Beobachtungszeit von vielen Jahren erforderlich.

Umgekehrt liegt aber, wenn ein Stück Zinn zur Verfügung steht, welches während sehr langer Zeit einer Temperatur in diesem Intervall ausgesetzt gewesen ist, die Möglichkeit vor, dass ein solches Stück sich in die graue Modifikation umgewandelt hat[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 601 (1899).
[2]) Vergl. auch die erste Mitteilung Seite 619.

3. Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. W. Reinders, zur Zeit in London, und Herrn Dr. W. Gowland daselbst, kam ich in den Besitz eines Fragments einer antiken zinnernen Schüssel, welche vor einigen Jahren in England, in der Nähe von Appleshaw, Hampshire, ausgegraben war.

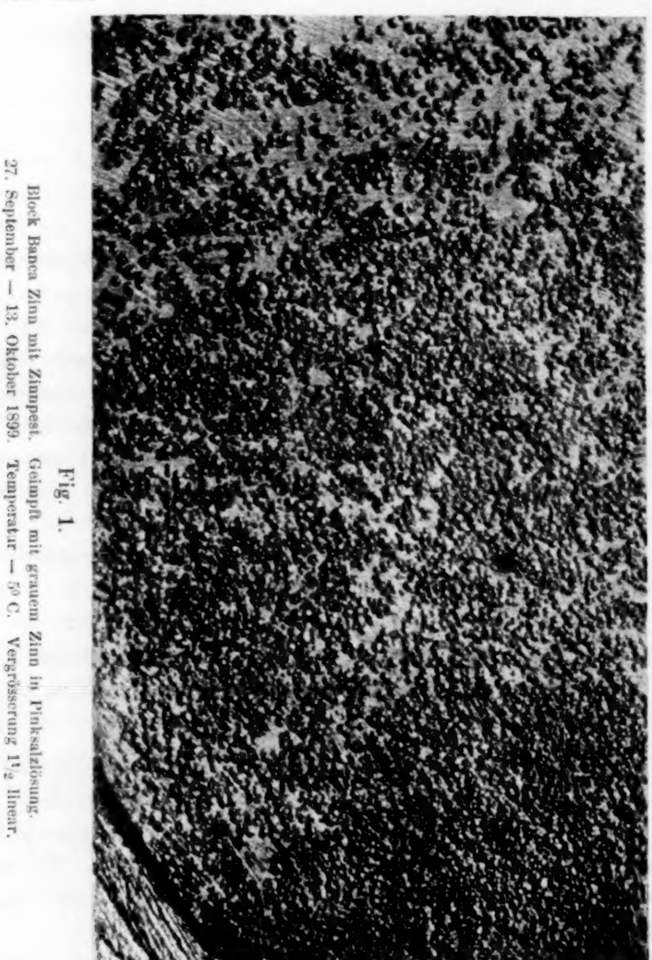


Fig. 1.
Block Banca Zinn mit Zinnpest. Geimpft mit grauem Zinn in Pinksalzlösung.
27. September – 13. Oktober 1899. Temperatur – 5° C. Vergrösserung $1\frac{1}{2}$ linear.

Über die Gegenstände, welche dort in einer alten römischen Villa ausgegraben worden sind, sagt Engleheart[1]) in einer Abhandlung, welche vom 25. November 1897 datiert:

[1]) On some Buildings of the Romano-British Period, discovered at Clanville, near Andover and on a Deposit of Pewter Vessels of the same Period, found at

About the set of metal vessels from Appleshaw now exhibited, I will say little, since they are submitted for the opinion of experts. It was my curious good fortune to hit upon them at once in a first experimental trench dug on the site already mentioned, one mile south of my house. They appeared to be designedly hidden in a pit sunk through a cement floor, 3 feet below the surface of the field. The smaller vessels were carefully covered by the larger dishes. One suggestion I may make with regard to their date. Lying at the floor below which they were buried was a fragment of wall plaster bearing a peculiar pattern of red flower buds on a white ground, absolutely identical with plaster found in the Clanville Villa. Now the inscribed stone found in the latter proves that the house was inhabited in the year 284 a. D., while the coins cease with Decentius, 351 a. D.

Therefore, on the not unreasonable suppositions (1) that the plaster as found represents the wall-decoration of the houses at the time of their destruction or abandonment, (2) that the identity of design shows a correspondence of dates, (3) that the vessels were concealed when the house was abandoned, we may assign the vessels to a period not by many years removed from 350 a. D.

Herr Dr. Gowland[1]) fügt diesen Mitteilungen folgende hinzu über die Schüssel Nr. 27, welche jetzt im British Museum zu London aufbewahrt wird.

"27. Portion of low vase, probably of oval section; foot rim. Height $2^1/_2$ inches, diameter uncertain, about 8 inches.
Composition:

| Tin | Lead | Iron | Copper | Oxygen, carbonic→acid and loss |
|---|---|---|---|---|
| 94·35 % | 5·06 | trace | trace | 0·59. |

The extraordinary molecular change which the metal of this vessel has undergone is of more interest to the physicist and metallurgist than to the antiquary; a brief note respecting it, however, cannot be omitted here. The metal is not much oxydised, yet it is so exceedingly brittle that it can be easily broken with the fingers. The effect of time upon it has resulted in a complete alteration of its molecular structure, the mass of the alloy being converted into an agglomeration of crystals, and to this its brittleness is due. On melting and casting

Appleshaw, Hants; communicated to the Society of Antiquaries by the Rev. G. H. Engleheart, M. A., with appendixes by Charles H. Read, Esq. Secretary, and William Gowland, Esq. F. S. A. F. C. S., Associate R. S. M.

[1]) Loc. cit. Seite 12 und 14.

a small fragment I found that the cristalline structure disappeared and the metal regained its original toughness."

Diese Beobachtungen passten so gänzlich zu den bis dahin bei den beiden Zinnmodifikationen erhaltenen Resultaten, dass es der Mühe wert schien, zu untersuchen, ob das Zinn der beschriebenen Schüssel sich in die graue Modifikation umgewandelt hatte.

4. Ein Dilatometer wurde mit 4·8 g des Materials, von der antiken Schüssel herrührend, beschickt. Als Messflüssigkeit in der Kapillare benutzte ich Petroleum. Das Instrument wurde in ein Bad, dessen Temperatur langsam anstieg, eingehängt. Die eintretende Umwandlung gab sich durch einen starken Fall des Petroleumniveaus in der Kapillare zu erkennen. Diese Niveaudifferenz betrug 537 mm.

Das weisse Zinn hatte sich somit im Laufe der Zeit in die graue Modifikation umgewandelt und war durch die jetzt ausgeführte Erwärmung wiederum in die weisse Modifikation zurückverwandelt.

Folgende Überschlagsrechnung zeigt, dass die Umwandlung ziemlich vollständig stattgefunden hatte.

Nehmen wir vorläufig für das spezifische Gewicht des weissen Zinns die Zahl 7·3 als richtig an, für dasjenige der grauen Modifikation die Zahl 5·8, so sollen die benutzten 4·8 g, welche nach Gowlands Analyse 94·3% Zinn enthalten, bei der Umwandlung in die weisse Modifikation eine Volumabnahme von

$$\frac{4{\cdot}8 \times 0{\cdot}943}{5{\cdot}8} - \frac{4{\cdot}8 \times 0{\cdot}943}{7{\cdot}3} = 0{\cdot}16 \text{ ccm}$$

aufweisen.

Die Kapillare des Dilatometers fasste über 1 mm Länge 0·00028 ccm; der beobachtete Fall um 537 mm korrespondiert also mit $537 \times 0{\cdot}00028 = 0{\cdot}15$ ccm. Der Versuch ergiebt somit, dass das weisse Zinn der antiken Schüssel sich fast vollständig in die graue Modifikation umgewandelt hatte.

Ich habe nun noch weitere Erkundigungen über die Temperaturverhältnisse der Gegend, wo die betreffende Schüssel ausgegraben wurde, eingezogen. Herr Dr. van der Plaats, Utrecht, schreibt mir darüber: Nach Bartholomew, Physical Atlas, Edinburgh, 1899, ist die mittlere Jahrestemperatur in der genannten Gegend 10°. An der Erdoberfläche ist die jährliche Variation + 12·2°. Unter der Erde ist dieselbe natürlich geringer. Eine Säkularvariation ist nicht beobachtet worden.

Diesen Berichten ist somit zu entnehmen, dass die Temperatur, welcher die betreffende Schüssel während 22 Jahrhunderten ausgesetzt

gewesen ist, nicht während längerer Perioden oberhalb 20° gestiegen sein kann.

5. In der vorigen Mitteilung über das Zinn wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Reaktion

weisses Zinn → graues Zinn

studiert. Da sich nun gezeigt hatte, dass die Umwandlung

graues Zinn → weisses Zinn

(d. h. oberhalb + 20°) ohne Zusatz von Pinksalzlösung, z. B. bei 25° noch sehr langsam verläuft, so schien es möglich, auch oberhalb der Umwandlungstemperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit messend zu verfolgen.

Bei den bis dahin in der Litteratur bekannten Systemen, welche einen Umwandlungspunkt aufweisen, findet der Übergang so schnell statt, dass es unmöglich wird, Geschwindigkeitsmessungen auszuführen.

Ich füllte ein Dilatometer mit etwa 30 g grauen Zinns und benutzte Wasser als Messflüssigkeit. Das Dilatometer wurde in einen Thermostaten eingesetzt, dessen Temperatur mittels eines elektrischen Regulators innerhalb 0·03° konstant gehalten wurde. Auf der Porzellanskala hinter der Kapillare wurde nun der Stand der Flüssigkeit abgelesen: die zugehörigen Zeiten wurden mit einem Chronometer (in $^1/_5$ Sekunden) gemessen.

Damit die Masse des Zinns, welche sich umwandelte, bei allen Temperaturen als konstant betrachtet werden konnte, liess ich bei jeder Temperatur nur sehr wenig umwandeln.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Resultate der Messungen.

| Temperatur | Zeit (in Minuten) | Fall der Flüssigkeit in der Kapillare | Fall pro Stunde | |
|---|---|---|---|---|
| 30·0° | 60 | 7·2 | 7·2 | |
| 30·0 | 60 | 7·25 | 7·25 | |
| 31·0 | 40 | 13·0 | 19·5 | |
| 32·0 | 51 | 30·0 | 35·0 | |
| 33·0 | 6 | 10·75 | 107·5 | 106·3 |
| 33·0 | 6 | 10·5 | 105 | |
| 34·0 | 6 | 17 | 170 | 180 |
| 34·0 | 6 | 19 | 190 | |
| 35·0 | 3 | 25 | 500 | |
| 35·0 | $5^1/_2$ | 44 | 500 | |

Bei 40·0° war die Geschwindigkeit so gross, dass ich dieselbe nicht mehr in der angegebenen Weise messen konnte.

In nebenstehender Fig. 2 sind die Resultate der Messungen graphisch dargestellt.

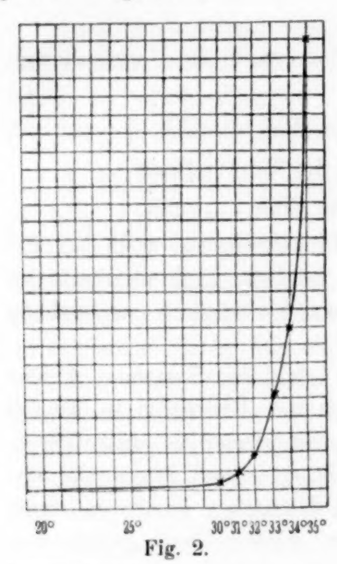


Fig. 2.

Die Abscissen stellen Temperaturen, die Ordinaten Geschwindigkeiten vor.

Dass die Geschwindigkeit der Umwandlung oberhalb der Umwandlungstemperatur nicht, wie dieses unterhalb derselben stattfindet, ein Maximum zeigt, war zu erwarten[1]).

Andeutungen in der älteren Litteratur sowie Mitteilungen, welche ich in der letzten Zeit von verschiedenen Fachgenossen erhielt, fordern dazu auf, das Antimon, Aluminium, Mangan, Silber, Kupfer und Blei von dem nämlichen Standpunkte aus zu untersuchen, wie das Zinn.

[1]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie 1, 227.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium, im November 1899.

# Bemerkungen zu der Abhandlung: „Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen.“

Von

**Richard Zsigmondy.**

In der in der Überschrift bezeichneten Abhandlung[1]) versuchen die Herren K. Stoeckl und L. Vanino den Nachweis zu erbringen, dass die kolloidalen Metalllösungen nichts weiter als Suspensionen der Metalle seien.

Obgleich das Urteil, welches die genannten Autoren am Schlusse ihrer Abhandlung fällen, allgemeinen Charakter trägt und sich auf eine Gruppe von Flüssigkeiten, welche die mannigfaltigsten Erscheinungsformen aufweist, erstreckt, wurden die Versuche, welche zu diesem Urteile führten, doch nur an einem recht bescheidenen Beobachtungsmaterial ausgeführt, nämlich an Flüssigkeiten, welche durch Reduktion von Goldsalzlösungen mit Formaldehyd, Phosphor u. dgl. hergestellt waren, und die, trotzdem sie beim Erhitzen ihren Metallgehalt fallen liessen, als in ihren Eigenschaften mit den von mir[2]) beschriebenen Goldlösungen vollständig übereinstimmend hingestellt werden.

Die Beweise dafür, dass die Goldlösungen Suspensionen seien, sind demnach an Flüssigkeiten angestellt worden, die ich selbst, wegen ihrer Unbeständigkeit[3]) beim Erwärmen gar nicht als Lösungen bezeichnet hätte.

Die Herren Stoeckl und Vanino haben ferner zum Beweise der Suspensionsnatur ihrer Flüssigkeiten Merkmale herangezogen, die den kolloidalen Lösungen überhaupt oder wenigstens der grösseren Mehrzahl derselben zukommen[4]), ein Umstand, der darauf schliessen lässt, dass sie mit den Eigenschaften dieser Klasse von Lösungen nicht genügend vertraut sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 98 (1899). [2]) Lieb. Ann. **301**, 29.

[3]) und in Anbetracht meiner Erfahrungen über das Verhalten dieser Flüssigkeiten.

[4]) Z. B. das Verhalten gegen Tierkohle, beim Ausfrieren, beim Durchgange des elektrischen Stromes.

Es sei mir daher gestattet, zunächst einige allgemeinere Eigenschaften kolloidaler Lösungen zu besprechen.

Die kolloidalen Lösungen gehören zu den Lösungen. Diese werden gewöhnlich als homogene Gemische verschiedenartiger Körper definiert[1]).

Seitdem Spring[2]) gezeigt hat, dass weder das destillierte Wasser, noch die kolloidalen Lösungen, noch auch die Lösungen vieler Metallsalze optisch leer sind, können wir auf Grund mangelnder optischer Leere eine Lösung nicht ohne weiteres als heterogenes System ansehen und damit aus der Reihe der Lösungen ausschliessen.

Vollkommene Homogenität kann nur bei solchen Lösungen erwartet werden, denen selbst die Eigenschaft zukommt (wie z. B. den Salzen der Alkalimetalle), fällend auf die in jeder Substanz enthaltenen trübenden Verunreinigungen zu wirken.

Diese Eigenschaft kommt den kolloidalen Lösungen bekanntlich nicht zu[3]); sie können daher auch nicht optisch leer sein.

Die trübenden Verunreinigungen können sowohl von Fremdkörpern herstammen, als auch von grösseren, nicht gelösten Teilen des der Hauptmasse nach gelösten (mit der Flüssigkeit eine vollkommen homogene Mischung bildenden) Körpers selbst.

Darum wird der optische Nachweis von Metallteilchen in einer Flüssigkeit, welche durch Reduktion einer Metallsalzlösung erhalten wurde, nur das bestätigen, was man als selbstverständlich voraussehen konnte, nämlich die Anwesenheit grösserer Teilchen, die noch im stande sind, den einfallenden Lichtstrahl zu reflektieren[4]).

Dass die kolloidalen Lösungen anorganischer Körper unter bestimmten Umständen, z. B. beim Hinzufügen von Elektrolyten oder beim Durchgange des elektrischen Stromes sich ähnlich verhalten, wie die Suspensionen, ist eine bekannte Thatsache[5]).

Derartige Eigenschaften dürfen, da sie der ganzen Klasse der un-

---

[1]) Vgl. z. B. Ostwald, Wissensch. Grundlagen der analyt. Chem. (2. Aufl.) S. 37.

[2]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 18 (1899).

[3]) Die Verunreinigungen werden aus den kolloidalen Lösungen erst entfernt, wenn man das Kolloid selbst ausfällt.

[4]) Das Auftreten diffusen, polarisierten Lichtes bei Goldlösungen trägt nach meinen bisherigen Beobachtungen den Charakter des Zufälligen, wie ich später ausführlich an bestimmten Beispielen zeigen werde. Genauere quantitative Untersuchungen werden erst darüber Aufschluss geben können, in welchen Fällen kolloidale Lösungen im wesentlichen heterogene Beschaffenheit besitzen.

[5]) Vergl. Bredig, Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, Heft 14. — Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 1897, 63.

organischen Kolloide zukommen, nicht herangezogen werden, um eine bestimmte Gruppe derselben aus der ersteren auszuscheiden.

Ausser durch die homogene Beschaffenheit unterscheiden sich die meisten kolloidalen Lösungen durch (schwach ausgeprägte) Energieäusserungen von den Suspensionen; so zeigt eine Suspension von $As_2S_3$ weder osmotischen Druck, noch Diffusionsvermögen, während beide Eigenschaften der kolloidalen Lösung desselben Körpers zukommen[1]). Beim Übergang des kolloidalen Silbers in normales Silber tritt Wärmeentwickelung ein[2]).

Ein wesentliches Merkmal aller kolloidalen Lösungen ist die in hohem Masse entwickelte Oberflächenwirkung der fein zerteilten Materie. Dieselbe äussert sich ebensowohl in katalytischen[3]), wie auch in Adsorptionserscheinungen. Von letzteren sei nur das Verhalten der kolloidalen Lösungen gegen Tierkohle hervorgehoben, die das Kolloid meist mit Leichtigkeit aus der Flüssigkeit entfernt.

Beim Erhitzen verhalten sich kolloidale Lösungen sehr verschieden. Die meisten von ihnen lassen sich sehr weitgehend einkochen, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden; andere verändern sich beim Erwärmen. So koagulieren Albuminlösungen, schon ehe die Siedetemperatur erreicht ist. Die von Graham beschriebene Thonerdelösung mit 0·5 % Hydroxyd verträgt Kochen, ohne sich zu zersetzen, wohl aber koaguliert die Thonerde, wenn die Hälfte des Wassers verdampft ist. (Dammer, Handbuch III, S. 91.) Nach Krafft koaguliert sie schon beim Aufkochen.

Ähnlich verhalten sich Lösungen von Zinnsäure, Eisenoxyd etc. Sie lassen sich bis zu einem gewissen Grade einkochen. Spuren von unkontrollierbaren Verunreinigungen genügen aber, dass selbst bei beträchtlicher Verdünnung während des Kochens die grösste Menge des gelösten Kolloids als Niederschlag ausfällt; ganz ebenso verhalten sich die von mir beschriebenen Goldlösungen; wegen des unberechenbaren Einflusses von Verunreinigungen lässt sich die obere Grenze der erreichbaren Konzentration schwer feststellen.

Beim vollständigen Ausfrieren scheiden sich alle Kolloide aus ihren Lösungen aus, viele von ihnen in schwerlöslicher oder unlöslicher Form; selbst Leim verliert seine Quellbarkeit für längere Zeit[4]), Thonerde, Eisenoxyd, Cassiusscher Purpur verlieren ihre Löslichkeit in Wasser.

1) Linder und Picton, Journ. of chem. Soc. 1895, S. 63 und 1892, S. 114.
2) Prange, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.
3) Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. 31, 258 (1899).
4) Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen. Jena 1897.

Keine kolloidale Lösung lässt sich durch die gebräuchlichen mechanischen Trennungsmittel (Filtrieren durch Papierfilter, Dekantieren) in ihre Bestandteile zerlegen. Dagegen verhalten sich die kolloidalen Lösungen verschieden beim Filtrieren durch Thonzellen. So vermögen die Teilchen der kolloidalen Lösungen von Eisenoxyd, Congorot, $As_2S_3\,\gamma$ die Poren der Thonzelle nicht zu durchdringen. Dagegen gehen die Teilchen der kolloidalen Kieselsäure, Molybdänsäure und des Goldes der Bredigschen Goldzerstäubung durch Thonzellen hindurch[1]). Von Interesse dürfte noch sein, dass die tiefrote wässerige Lösung des krystallisierten (und aus dieser Lösung krystallisierbaren) Oxyhämoglobins beim Filtrieren durch Thonzellen ein vollkommen farbloses Filtrat giebt[2]).

Dies wären die wesentlichsten hier in Betracht kommenden Eigenschaften der kolloidalen Lösungen.

Nun noch einige Worte über Suspensionen. Die Herren Stoeckl und Vanino geben die folgende Definition:

„Nach physikalischer Gepflogenheit wird nun als Suspension ein Medium definiert, welches die Teilchen eines anderen Körpers in festem Zustande enthält."

Und weiter schreiben sie:

„Die Teilchen dürfen so klein sein, als sie wollen, ihr Durchmesser kann kleiner werden als die Länge der Lichtwellen."

Die letztere Bemerkung unterliegt einer Einschränkung, indem die Teile zwar kleiner sein dürfen, als die Wellenlänge des Lichtes, aber doch nicht so klein, dass ihr fester Zustand nicht mehr nachweisbar wird.

Wenn die Teilchen so klein sind, dass unsere Erfahrung nichts mehr über den Aggregatzustand aussagen kann, dann wird es willkürlich, ihnen einen bestimmten Aggregatzustand beizulegen, womit die Unterscheidung auf Grund dieser Definition hinfällig wird.

Halten wir aber an der oben wiedergegebenen Definition fest, so ergiebt sich für denjenigen, der beweisen will, dass eine Flüssigkeit eine Suspension und keine Lösung sei, die Verpflichtung, den Beweis zu erbringen, dass die Hauptmenge des verteilten Körpers in festem Zustande in der Flüssigkeit enthalten ist[3]).

---

[1]) Ich habe Versuche in dieser Richtung an meinen Flüssigkeiten nicht angestellt. [2]) Linder und Picton, loc. cit.

[3]) Dieser Beweis gelingt bei gewöhnlichen Aufschlämmungen ganz leicht, wenn man dieselben absetzen lässt oder abfiltriert. Diese sind daher als Typen der Suspension anzusehen.

Diesen Beweis haben die Herren Stoeckl und Vanino für die Goldlösungen aber nicht erbringen können, er wird ihnen auch nie gelingen.

Wird mir eingewendet, dass ja elliptisch polarisiertes Licht, welches die Goldteilchen reflektieren, in ihren Flüssigkeiten nachgewiesen und damit der Beweis für den festen Zustand des Goldes erbracht wurde, so erwidere ich, dass damit noch nichts bewiesen ist; es ist ja eine Eigenschaft der kolloidalen Lösungen im allgemeinen — und bei diesen pflegt man die Teilchen des gelösten Körpers nicht als feste anzusehen — einfallendes Licht diffus zu reflektieren. Das zerstreute Licht ist stets polarisiert. Es fehlen bisher systematische Untersuchungen darüber, ob das letztere bei anderen kolloidalen Lösungen linear oder elliptisch polarisiert, ob die ganze Erscheinung eine wesentliche oder zufällige ist.

Bevor ich zur Kritik der anderen „Beweise“ der Herren Stoeckl und Vanino übergehe, kann ich einen Punkt nicht unerwähnt lassen, der mir, wenn man ihn vom Standpunkt der Gewissenhaftigkeit prüft, in hohem Grade bedenklich erscheint.

Die Herren Stoeckl und Vanino schreiben über das Verhalten ihrer Medien bei bedeutenden Temperaturschwankungen S. 102: „In unserem Falle bedingen bedeutendere Temperaturschwankungen fast regelmässig, wie auch in der Litteratur überall zu lesen ist, ein Ausfallen des Metalles.“ Und weiter unten: „Unsere Flüssigkeiten aber setzen beim Erhitzen vollständig oder nahezu vollständig ab. Durch die Konvektionsströme, welche beim Erhitzen in dem Wasser verursacht werden, ballen sich die Metallteilchen zusammen und sinken nach dem Gesetz der Schwere zu Boden, den sie als schwarzes Pulver bedecken.“

Es ist nicht erwähnt, auf welche Temperaturunterschiede sich diese Versuche über das Verhalten ihrer Medien bei „bedeutenden Temperaturschwankungen“ beziehen, aber es ist anzunehmen, dass Temperaturen über Kochhitze nicht verwendet wurden, denn dies hätte ein Einschliessen der Flüssigkeiten in dampfdichte Gefässe erforderlich gemacht, über welches man unbedingt hätte berichten Püssen.

Da eine Seite vorher erwähnt wird, dass als Untersuchungsobjekt vorzugsweise eine nach Zsigmondys Vorschrift dargestellte Flüssigkeit benutzt wurde, so wird durch diese Darstellungsweise die irrige Vorstellung erweckt, dass meine Goldlösungen beim einfachen Erhitzen im Becherglase ihren Goldgehalt fallen lassen.

Es ist aber gerade das Gegenteil der Fall: Gut bereitete Goldlösungen verändern sich bei derartiger Behandlung nicht im geringsten, selbst dann nicht, wenn man sie auf 0° abkühlt und unmittelbar darauf

längere Zeit zum Kochen erhitzt. Ja selbst Einkochen vertragen sie bis zu einem gewissen Grade, wie ich ausdrücklich auf Seite 32 meiner Abhandlung hervorgehoben habe[1]).

Ich sehe dieses Verhalten gerade als wesentlichen Unterschied zwischen meinen Goldlösungen und den Faradayschen Flüssigkeiten an, über deren Verhalten beim Kochen ich Seite 50 meiner zitierten Abhandlung berichtet habe.

In diesem ganz wesentlichen Punkte stimmen also meine Flüssigkeiten nicht mit denen von Stoeckl und Vanino überein, obgleich Seite 101 ihrer Abhandlung das Gegenteil behauptet wird, auch nicht mit Faradays Flüssigkeiten, denn diese verändern beim Kochen ihre Farbe, werden häufig stärker getrübt und setzen dann nach wenigen Tagen ab, wie Faraday selbst Seite 164 seiner Abhandlung schreibt[2]), während meine Lösungen diese Veränderungen nicht zeigen.

Die Unterschiede zwischen meinen Flüssigkeiten und den von Faraday beschriebenen beruhen übrigens nicht auf der Verschiedenheit der Reduktionsmittel, sondern sind in anderen Verhältnissen, die mir wohl bekannt sind, begründet.

Die Abhandlung der Herren Stoeckl und Vanino enthält u. a. folgende Mitteilung: „Mittels Tierkohle konnte nun den Flüssigkeiten mit Leichtigkeit die Substanz entzogen werden, ebenso wurde beim Gefrieren das enthaltene Gold abgesetzt.“

Ich kann den Herren Verfassern für ihre Mitteilung nur dankbar sein und kann bestätigen, dass Kohle den Goldlösungen das Metall entzieht.

Bekanntlich wird Tierkohle in grossen Mengen in der Zuckerindustrie verwendet, um Rübensäfte zu entfärben. Die Kohle hat aber nicht nur die Fähigkeit, Farbstoffe aus einer Flüssigkeit aufzunehmen, sie vermag sogar Lösungen von Metallsalzen, wie $CuSO_4$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ etc. so weit von ihrem Metallgehalt zu befreien, dass die gewöhnlichen Reagenzien keine Spur der Metalle mehr anzeigen.

In dem von Stoeckl und Vanino gegen mich angeführten Experimente mit Tierkohle verhalten sich meine Flüssigkeiten also genau so wie unzweifelhafte Lösungen. Vermag die Tierkohle auch zweifellos suspendierte Teilchen aus einer Aufschlämmung von Quarzmehl u. dgl. zu entfernen?

[1]) Über verdünnte Goldlösungen, welche sich unzersetzt auf einem kleinen Bruchteile ihres ursprünglichen Volums einkochen liessen, werde ich demnächst berichten.

[2]) Philos. Trans. 1857.

Ich zweifle daran. Einige Vorversuche in dieser Richtung liessen gerade das Gegenteil erkennen.

Beim vollständigen Ausfrieren wird das Gold allerdings in fester Form aus der Lösung abgeschieden, aber nicht nur das Gold, sondern auch alle anderen gelösten, wie auch die suspendierten festen Körper[1]), sogar die gelösten Salze. Das Eis scheidet sich zunächst fast immer in reinem Zustande aus. Lässt man eine Lösung von Kalium-Permanganat im Becherglase einfrieren, so konzentriert sich das Salz in dem nicht erstarrten Teile der Flüssigkeit; ganz ähnlich verhält sich die Goldlösung. Auch sie wird zunächst konzentriert. In beiden Fällen bildet sich ein farbloser Ring von Eis, der die tiefrot gefärbte Flüssigkeit einschliesst.

Lässt man vollkommen ausfrieren, so wird das Permanganat, wie auch das Gold, in fester Form ausgeschieden; ersteres löst sich beim Auftauen in Wasser, letzteres dagegen nicht. Diese Eigenschaft des Goldes ist ja bekannt; aber wo liegt der Nachweis, dass das Gold ursprünglich suspendiert war?

Auf Seite 101 schreiben die Herren Stoeckl und Vanino: „Auch der Versuch mit Gummi, den Muthmann[2]) in seiner Arbeit: ‚Zur Frage der Silberoxydulverbindungen‘ benutzte, um zu beweisen, dass die Farbe von einem suspendierten und nicht gelösten Körper herrührte, ging glatt von statten. Diese einfache Methode halten wir im allgemeinen für sehr zweckmässig zu rascher Konstatierung des Suspensionszustandes eines Körpers. Zur Ausführung desselben schüttelt man einfach die Flüssigkeit mit einer Lösung von Gummi und versetzt dann mit Alkohol. Bei Anwesenheit von fein verteiltem Gold oder Silber lagert sich dasselbe im ausgeschiedenen Gummi ab und löst sich, mit Wasser versetzt, in dem ursprünglichen Farbenton.“

Ich frage: Wer hat den Beweis geliefert, dass gefärbte Flüssigkeiten, welche sich so verhalten wie hier angegeben, den färbenden Körper suspendiert, also in festem Zustande enthalten?

Man würde doch, da Gummi arabicum ein Kolloid ist, zunächst an Adsorption denken. Nur dann, wenn sich nachweisen liesse, dass es keinen in Wasser gelösten Körper (Farbstoff u. dgl.) giebt, der mit dem Gummi zugleich durch Alkohol gefällt wird und sich mit jenem nachher in der ursprünglichen Farbe in Wasser löst, könnte der Versuch zur Unterscheidung von Suspension und Lösung verwendet werden.

---

[1]) Vergl. darüber z. B. H. Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen. Verlag von G. Fischer, Jena 1897.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983.

Den Herren Stoeckl und Vanino erwächst die Verpflichtung, diesen Nachweis zu erbringen, wenn nicht die von ihnen empfohlene Methode zur Konstatierung des Suspensionszustandes als völlig wertlos verworfen werden soll.

Ich behalte mir vor, auf die Erklärungsversuche der Herren Stoeckl und Vanino betreffend das Zustandekommen der roten Farbe der Goldlösungen bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

Die Beschreibung des Verhaltens der Goldlösungen beim Durchgang des elektrischen Stromes weicht stark ab von der von mir gegebenen Beschreibung. Es würde zu weit führen, auf diesen Punkt näher einzugehen, ich möchte hier nur bemerken, dass ich den Vorgang bei der Elektrolyse geschildert und nicht die Goldfällung selbst als Elektrolyse beschrieben habe. Bekanntlich geht der elektrische Strom durch Wasser oder Salzlösungen nie anders als unter gleichzeitiger Elektrolyse. Da die Salze aus den Goldlösungen nicht vollständig zu entfernen sind, so kann man das Verhalten der Goldlösungen beim Durchgang des elektrischen Stromes ganz korrekt als Verhalten der Goldlösungen bei der Elektrolyse bezeichnen.

Die Herren Stoeckl und Vanino sehen das von ihnen beobachtete Verhalten beim Durchgang des elektrischen Stromes als beweisend für das Vorhandensein fester Teilchen an.

Es ist damit aber weiter nichts dargethan, als die bekannte und auch von Coehn[1]) und Bredig[2]) hervorgehobene Analogie im Verhalten von Kolloidlösungen und Suspensionen gegen den elektrischen Strom; also auch diese Thatsachen vermögen nicht, die Goldlösung aus der Reihe der kolloidalen Lösungen zu entfernen.

Es ist kein Beweis geliefert worden, dass die Bredigschen Goldlösungen das Gold als festen Körper enthalten, weder von Bredig, noch von Stoeckl und Vanino.

Im übrigen stimmen die Bredigschen Flüssigkeiten nicht in allen Punkten mit den meinen überein, was ja mit Rücksicht auf die gänzlich verschiedene Art der Darstellung ganz erklärlich ist[3]). Selbst wenn sich beweisen liesse, dass das Gold in den Bredigschen Zerstäubungen

[1]) Coehn, Über elektrische Wanderung an Kolloiden: Zeitschrift für Elektrochemie 1897, Seite 63.

[2]) l. c.

[3]) Ich ersehe eben aus einer höchst interessanten Arbeit von Bredig und R. Müller v. Berneck: „Über anorganische Fermente", dass die beiden Autoren gerade den kolloidalen Zustand ihrer Platinlösung in Übereinstimmung mit demjenigen der organischen Fermente als mitbestimmend für die energische katalytische Wirkung der ersteren ansehen (Diese Zeitschr. **31**, 258. 1899).

als fester Körper enthalten ist, was ich übrigens, da ich die Flüssigkeiten kenne, sehr bezweifeln möchte, würde damit noch lange kein Beweis erbracht sein, dass auch meine Goldlösungen Suspensionen sind.

Ebensowenig können die interessanten Beobachtungen von Stark über Pseudofällungen als Beweis dafür dienen, dass die Goldlösung keine Lösung ist; denn was thut Stark? Er setzt Chlorzink zu der Flüssigkeit und verwandelt dadurch die eventuelle Lösung nach Analogie aller Grahamschen Kolloidlösungen (und vieler anderer) in eine Suspension, die sich dann als solche glänzend nachweisen lässt.

Hier möchte ich erwähnen, dass Bodländer in seiner bekannten Arbeit über Suspensionen[1]) gezeigt hat, dass mit Salzsäure behandeltes Kaolin, das sich schwer auswaschen liess, weil die im Waschwasser suspendierten Teilchen nicht absetzen wollten, durch Einleiten von Kohlensäure glatt gefällt wurde.

Ich habe eine Goldlösung stundenlang mit Kohlensäure behandelt, sie nachher zum Kochen erhitzt, wobei die absorbierte Kohlensäure unter lebhafter Gasentbindung entwich, konnte aber während dieser Behandlung und auch nachher nicht die geringste Veränderung des gelösten Goldes wahrnehmen, weder Fällung, noch Flockenbildung.

Fassen wir das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kurz zusammen: es ergiebt sich zunächst, dass die Herren Stoeckl und Vanino nicht den Beweis erbringen konnten, dass das Gold in den von mir beschriebenen Goldlösungen in Form von festen Teilchen enthalten ist. Sie haben somit auch nicht den Beweis erbracht, dass die Goldlösungen Suspensionen sind; dies gilt in erster Linie von den von mir beschriebenen gegen Kochhitze und Temperaturschwankungen beständigen Lösungen, aber auch von den von Stoeckl und Vanino als Versuchsobjekt benutzten, sogenannten Metalllösungen, wenn man nicht die Eigenschaft derselben, beim Erwärmen ihren Metallgehalt abzusetzen, als Beweis für die Suspensionsnatur der letzteren ansehen will.

Meine Flüssigkeiten haben nicht die gleichen Eigenschaften, wie die von Faraday beschriebenen Suspensionen; die letzteren haben in den meisten Fällen einen Teil ihres Goldes abgesetzt und konnten nicht zum Kochen erhitzt werden, ohne bald darauf ihren Metallgehalt fallen zu lassen. Auch der von Faraday ausdrücklich hervorgehobene goldige Reflex der Teilchen seiner Flüssigkeiten lässt auf die Anwesenheit gröberer Metallteilchen schliessen (Seite 160 der Faradayschen Abhandlung).

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1893, Seite 267.

Wenn die Herren Stoeckl und Vanino nach meinem Rezepte keine gegen Erwärmen widerstandsfähigen Goldlösungen erhielten, so deutet das auf einen Mangel an experimenteller Geschicklichkeit hin, für den die Goldlösung nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Ich habe die Darstellung derselben genügend genau beschrieben, dass andere sie nach meinem Rezept herstellen konnten, und zwar mit allen erforderlichen Eigenschaften.

Die gleichartige Beschaffenheit meiner Goldlösungen, die weitgehende Beständigkeit beim Kochen und auch bei monatelangem Aufbewahren gaben mir ein volles Recht, meine Flüssigkeiten als Lösungen zu beschreiben.

Da die Goldlösungen in ihrem Gesamtverhalten nicht mit demjenigen der Krystalloidlösungen, wohl aber mit dem der Kolloidlösungen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, so musste ich sie als kolloidale Lösungen metallischen Goldes bezeichnen und hatte mit Rücksicht auf die mehrfach erwähnten Unterschiede zwischen meinen Lösungen und den Faradayschen Flüssigkeiten keine Veranlassung, von dieser Bezeichnung abzugehen, auch nach Kenntnisnahme der Faradayschen Abhandlung.

Noch viel weniger aber vermögen die Versuche der Herren Stoeckl und Vanino mit den von ihnen hergestellten und sogenannten kolloidalen Metalllösungen mich von der Bezeichnung: „Wässerige Lösungen metallischen Goldes“ für die von mir hergestellten Flüssigkeiten abzubringen; ich muss diese Bezeichnung vielmehr — selbst auf die Gefahr hin, den Herren Stoeckl und Vanino Verdruss zu bereiten — bei meinen künftigen Abhandlungen und Vorträgen über diesen Gegenstand auch fernerhin beibehalten.

## Anhang.

Wie schnell die Herren Stoeckl und Vanino bereit sind, unbewiesene Behauptungen aufzustellen, geht am klarsten aus ihrem nachstehend wiedergegebenen Urteil über Sulfidlösungen hervor:

„Was im vorhergehenden über die kolloidalen Metalllösungen gesagt ist, gilt ganz in gleicher Weise für die Metallsulfide.“

Das unmittelbar vorher über die Metalllösungen abgegebene Urteil aber lautet:

„Da nun sämtliche dieser sogenannten kolloidalen Metalllösungen alle physikalischen Eigenschaften (!) an sich tragen, die den Suspensionen zukommen, da andererseits sich keine Eigenschaft finden lässt, die dem Suspensionscharakter widerspricht, so liegt kein Grund vor,

den Suspensionszustand der in Rede stehenden Medien ferner noch zu bestreiten."

Die Behauptung, dass sich keine dem Suspensionscharakter widersprechende Eigenschaft finden lässt, gilt demnach auch für die Sulfidlösungen. Hier ist es leicht, die Unrichtigkeit dieser Behauptung zur Evidenz zu erweisen durch Mitteilung der nachstehenden Thatsachen, die weiter keines Kommentars bedürfen.

Bekanntlich haben Linder und Picton[1]) vier verschiedene Arten von Schwefelarsenlösungen hergestellt: die Lösungen $As_2S_3$ $\alpha, \beta, \gamma$ und $\delta$.

Von diesen ist die Flüssigkeit $As_2S_3\,\alpha$ eine Pseudolösung[2]), d. h. eine Flüssigkeit, welche im Aussehen einer (stark getrübten) Lösung gleicht, in welcher die Teilchen des festen Körpers aber unter dem Mikroskop bei stärkster Vergrösserung noch eben wahrnehmbar sind.

Die Flüssigkeit $As_2S_3\,\beta$ bildet den Übergang zu der folgenden; sie lässt unter dem Mikroskop keine festen Teilchen erkennen.

Die Lösung $As_2S_3\,\gamma$ besitzt Diffusionsvermögen und osmotischen Druck, wird aber beim Filtrieren durch eine Thonzelle in ihre Bestandteile zerlegt. (Diese Lösung verhält sich also ganz ähnlich wie die des krystallisierten Oxyhämoglobins.)

Die Lösung $As_2S_3\,\delta$ besitzt noch kleinere Teilchen, die diffundieren und sich durch Thonzellen filtrieren lassen.

Alle vier Lösungen von Schwefelarsen enthalten aber Teilchen, die gross genug sind, sich bei intensiver Beleuchtung durch Aussenden polarisierten Lichtes zu verraten.

---

[1]) l. c.

[2]) Über die Bedeutung des Wortes Pseudolösung vergl. H. Picton (Journal of chem. Soc. 1892, 138): „At one end of the series we have pseudo-solution, resolvable under a high power of the microscope into crowds of minute suspended particles in rapid Brownian movement, at the other hand we have solutions, ... which diffuse more or less after the fashion of true solutions . . . ."

# Über einige Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure.

Von

**F. A. H. Schreinemakers.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

## I. Einleitung.

In einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich den Einfluss verschiedener Körper auf die Schichtenbildung in dem Zweiphasensystem: Wasser—Phenol besprochen. Experimentell wurde gefunden, dass Körper, wie $NaCl$ und $C_6H_5.NH_2$, die kritische Mischungstemperatur erhöhten, dass Äthylalkohol sie jedoch erniedrigte.

Im folgenden bespreche ich den Einfluss von *d*-Weinsäure und Traubensäure auf die Mischungstemperatur von Wasser und Phenol und teile hier schon mit, dass, wie auch zu erwarten, *d*-Weinsäure und Traubensäure auf diese Mischungstemperatur denselben Einfluss ausüben.

## II. Gleichgewichte mit zwei flüssigen Schichten.

In Fig. 1 giebt Kurve 1 die Gleichgewichte an im binären System Wasser—Phenol[2]). Es ist nur allein die Kurve gezeichnet, welche die Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Schichten angiebt. Da der Einfluss von *d*-Weinsäure und Traubensäure auf die Gleichgewichte, wobei festes Phenol als Phase auftritt, nicht untersucht wurde, so habe ich diese Kurven im binären System auch nicht angegeben.

Theoretisch ist der Einfluss eines dritten Körpers auf die Übergangstemperatur eines Systems mit einer festen und zwei flüssigen Schichten bekannt. Hat man z. B. das Gleichgewicht zwischen festem Phenol und zwei flüssigen Schichten im binären System: Wasser—Phenol, und fügt man eine dritte Substanz hinzu, deren Konzentration in den beiden Schichten wir $y_2$ und $y_1$ nennen wollen, so hat man, wie früher gezeigt[3]):

---

[1]) Diese Zeitschr. **29,** 577 (1899).

[2]) V. Rothmund, Diese Zeitschr. **26,** 433 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **25,** 331 (1898). — H. A. Lorentz, Diese Zeitschr. **25,** 332 (1898).

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{T^2RK}{Q}\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right),$$

worin $R$ die Gaskonstante und $K$ das Molekulargewicht der zugefügten Substanz angiebt.

Die folgenden Kurven 2, 3, 4 und 5 der Fig. 1 geben die erhaltenen Gleichgewichte an im ternären System: Wasser — Phenol und $d$-Weinsäure oder Traubensäure. Auf der horizontalen Axe ist die Temperatur, auf der anderen der Phenolgehalt der ternären Lösung eingetragen. Kurve 2 gilt für Lösungen, welche, wenn man den Phenolgehalt ausser Rechnung lässt, 5·093 % $d$-Weinsäure enthalten. Hat eine solche Lösung also z. B. 10 % Phenol im ganzen, so wird sie $\frac{90}{100} \times 5{\cdot}093\,\%$ $d$-Weinsäure und $\frac{90}{100} \times 94{\cdot}907\,\%$ Wasser enthalten. In allen diesen Lösungen der Kurve 2 ist also das Verhältnis von Wasser und $d$-Weinsäure 94·907 : 5·093. Kurve 2 giebt die verschiedenen Lösungen an, welche bei den verschiedenen Temperaturen mit anderen Lösungen im Gleichgewicht sein können. Kurve 2 und ebenso die anderen sind dadurch erhalten, dass die abgewogenen Mengen der drei Körper in einer Röhre zusammengebracht wurden und, nachdem diese zugeschmolzen war, die Temperatur bestimmt, wobei die zwei Schichten homogen wurden, und also nur noch eine Lösung übrig war.

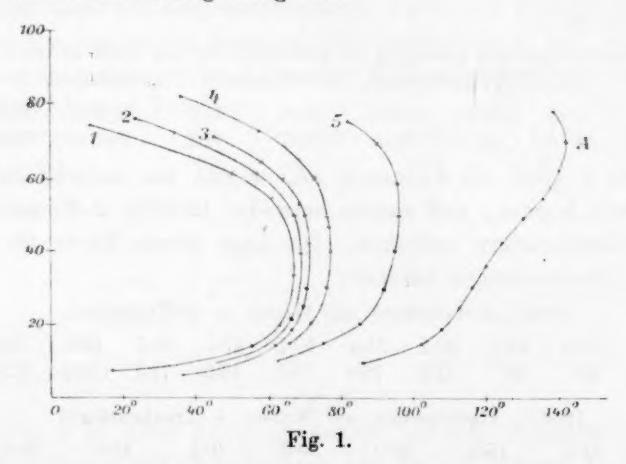



Fig. 1.

Kurve 2 ist aus folgenden Bestimmungen bekannt.

**Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit einer anderen Schicht. 5·093 % $d$-Weinsäure (auf Wasser + $d$-Weinsäure).**

| % Phenol | 10·0 | 16·0 | 22·0 | 29·1 | 39·7 | 50·1 | 61·3 | 71·2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 45 | 61·5 | 66·5 | 68·4 | 68·8 | 67·1 | 57·2 | 34° |

Vergleicht man Kurve 2 mit Kurve 1, welche die Gleichgewichte angiebt, wenn noch keine Weinsäure dabei ist, so sieht man, dass beide Kurven nur sehr wenig voneinander verschieden sind. Es ist wohl zu sehen, dass das Hinzufügen von Weinsäure eine Verschiebung der Punkte der Kurve 1 nach höheren Temperaturen zur Folge hat, jedoch ist diese nur klein.

Kurve 3 giebt die Lösungen an, welche mit einer anderen flüssigen Schicht im Gleichgewicht sein können, und welche 10·117 % *d*-Weinsäure (auf Wasser + *d*-Weinsäure) enthalten. Sie ist aus folgenden Bestimmungen bekannt:

| % Phenol | 25·9 | 39·3 | 50·4 | 52·6 | 64·4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 69·7 | 71·0 | 70·0 | 69·1 | 58·4° |

Kurve 3 ist nicht allein mit *d*-Weinsäure, sondern auch mit Traubensäure bestimmt, nämlich 10·119 % Traubensäure auf Wasser und Traubensäure. Es ist nämlich wohl anzunehmen, dass *d*- und *l*-Weinsäure auf die Temperatur der Schichtenbildung denselben Einfluss ausüben; wenn jetzt alle oder beinahe alle Traubensäuremoleküle in *d*- und *l*-Weinsäure zerfallen, so wird auch Traubensäure denselben Einfluss auf die Mischungstemperatur der zwei Schichten haben wie *d*-Weinsäure.

Experimentell fand ich denn auch, dass die Kurve für Traubensäure diejenige für *d*-Weinsäure deckt, wie auch aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit einer anderen Schicht.
10·119 % Traubensäure (auf Wasser + Traubensäure).

| % Phenol | 8·05 | 15·2 | 19·6 | 30·8 | 41·2 | 50·2 | 60·6 | 70·4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 35 | 62 | 66·9 | 70·7 | 71·2 | 76·3 | 63·5 | 47° |

Kurve 4 giebt die Lösungen an, welche mit anderen im Gleichgewicht sein können, und welche entweder 19·33 % *d*-Weinsäure oder 19·36 % Traubensäure enthalten. Die Lage dieser Kurve ist aus den folgenden Bestimmungen bekannt:

19·33 % *d*-Weinsäure (auf Wasser + *d*-Weinsäure).

| % Phenol | 10·0 | 15·8 | 20·1 | 31·4 | 40·1 | 47·7 | 50·7 | 60·5 | 72·4 | 81·0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 49 | 66 | 71·5 | 75·8 | 76·7 | 76·9 | 76·7 | 73·5 | 57·8 | 37·5° |

19·36 % Traubensäure (auf Wasser + Traubensäure).

| % Phenol | 11·1 | 15·3 | 20·0 | 30·0 | 40·1 | 49·6 | 61·3 | 70·8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 55 | 65·5 | 71·2 | 75·3 | 76·7 | 76·8 | 72·9 | 62° |

Wie man sieht, geben diese beiden Bestimmungsreihen innerhalb der Bestimmungsfehler nur eine Kurve, so dass auch hier wieder folgt, dass *d*-Weinsäure und Traubensäure denselben Einfluss auf die Schichtenbildung ausüben.

Kurve 5 giebt die Gleichgewichte an, wenn die Lösungen 40·9 % *d*-Weinsäure enthalten (auf Wasser + *d*-Weinsäure). Sie ist aus folgenden Bestimmungen bekannt:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % Phenol | 10·8 | 15·4 | 21·0 | 30·2 | 40·7 | 50·1 | 59·2 | 70·3 | 75·7 |
| Temp. | 63·5 | 76·8 | 86·2 | 91·8 | 95·0 | 96·8 | 96·6 | 90·4 | 82·2° |

Aus den vorigen Bestimmungen folgt also, dass *d*-Weinsäure und Traubensäure auf die Schichtenbildung im System Wasser—Phenol denselben Einfluss haben. Dieser Einfluss ist jedoch, selbst für die sehr konzentrierten Lösungen von *d*-Weinsäure, nur sehr klein. So giebt Kurve 5 die Lösungen an, welche 40·9 % *d*-Weinsäure (auf Wasser + *d*-Weinsäure) enthalten. Nimmt man jedoch Lösungen, welche nur 6·47 % $NaCl$ (auf Wasser + $NaCl$) enthalten, so erhält man Kurve *A*[1]). Man sieht hieraus, dass $NaCl$ einen viel grösseren Einfluss auf die Schichtenbildung von Phenol und Wasser hat, wie *d*-Weinsäure und Traubensäure, und dass die Temperaturerhöhung der Schichtenbildung nicht allein eine Funktion des Molekulargewichtes der dritten Substanz ist, sondern dass sie auch noch abhängig von anderen Faktoren ist, wie ich in einer späteren Abhandlung auch aus thermodynamischen Gründen zeigen werde.

### III. Die Maximalkurve.

Nimmt man auf den verschiedenen Kurven 1, 2, 3, 4 und 5 der Fig. 1 die Punkte, wo die Tangente eine vertikale Lage hat, so hat man die Lösungen, welche zu der Kurve der Maximaltemperaturen[2]) gehören. Man findet folgende Tabelle:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| % der Weinsäure | 0 | 5·093 | 10·117 | 19·33 | 40·9 |
| Max.-Temp. | 68 | 69 | 71·5 | 77 | 97° |

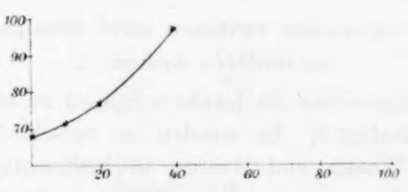



Fig. 2.

In Fig. 2 ist diese Kurve gezeichnet; auf der horizontalen Axe ist der *d*-Weinsäuregehalt der binären Lösung von Wasser und *d*-Weinsäure eingetragen, auf der anderen Axe die Temperatur.

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 597 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **29**, 592 (1899).

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium, Januar 1900.

# Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Aceton.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 14 Figuren im Text.)

## I. Einleitung.

In diesem System, aus den drei Komponenten Wasser (*W*), Phenol (*Ph*) und Aceton (*Ac*) aufgebaut, können im binären System Wasser—Phenol zwei flüssige Schichten auftreten zwischen der Übergangstemperatur bei + 1·5° und der kritischen Lösungstemperatur bei + 68°. In den beiden anderen binären Systemen, nämlich Wasser—Aceton und Phenol—Aceton, treten, insoweit die Untersuchungen fortgesetzt sind, keine zwei flüssigen Schichten auf. Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur, nämlich 68° von Wasser—Phenol, sind also in den drei binären Systemen keine zwei flüssigen Schichten mehr möglich; im ternären System treten sie jedoch noch auf, und wir haben hier also den ersten Fall, dass eine ganz geschlossene Binodalkurve mit ihren zwei Faltenpunkten auftritt.

## II. Die Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Schichten im ternären System[1]).

Um die Gleichgewichte im ternären System zu erhalten, wurde auf folgende Weise gearbeitet. Es wurden in verschiedenen Röhren bestimmte Mengen Wasser und Aceton in bestimmtem Verhältnis abgewogen. So wurde z. B. in einer der Versuchsreihen in jede der Röhren ein Gemenge von Wasser und Aceton gebracht, welches auf 100 Teile 95·76 Teile Wasser und 4·24 Teile Aceton enthielt. In diese verschiedenen Röhren wurden dann wechselnde, jedoch bestimmte abgewogene Mengen Wasser gebracht, wonach sie zugeschmolzen wurden.

[1]) Eine kurze Zusammenstellung der Resultate ist in der Sitzung der königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam vom 27. Mai 1899 mitgeteilt worden.

Es war also für jede der Röhren bekannt, wie viel Wasser, Aceton und Phenol sie enthielten.

Bei gewöhnlicher Temperatur entstanden dann in der Röhre zwei flüssige Schichten, und es wurde jetzt bei Erwärmung die Temperatur der Homogenwerdung und bei Abkühlung diejenige der Trübung beobachtet. In der ersten der folgenden Tabellen ist die Zusammensetzung der Lösungen des binären Systems von Wasser—Phenol[1]) angegeben; die elf folgenden Tabellen sind Versuchsreihen im ternären System.

Tabelle 1.

0% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 9·20 | 32·90° |
| 10·43 | 43·75 |
| 13·93 | 55·40 |
| 18·76 | 62·00 |
| 33·95 | 68·67 |
| 35·52 | 68·95 |
| 46·79 | 65·50 |
| 55·11 | 61·35 |
| 62·96 | 49·90 |
| 68·91 | 32·70 |

Tabelle 2.

1·83% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 5·6 | 26·5° |
| 10·0 | 62·0 |
| 13·9 | 71·8 |
| 21·6 | 75·9 |
| 30·7 | 74·3 |
| 40·4 | 71·5 |
| 49·9 | 68·0 |
| 61·3 | 54·7 |
| 70·2 | 28·5 |

Tabelle 3.

4·24% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 4·0 | 11·0° |
| 7·3 | 61·5 |
| 12·1 | 78·5 |
| 19·1 | 83·7 |
| 25·3 | 83·3 |
| 30·6 | 81·6 |
| 40·9 | 77·0 |
| 50·6 | 70·3 |
| 62·1 | 66·3 |
| 74·7 | 8·0 |

Tabelle 4.

7·94% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 3·6 | 18 ° |
| 5·4 | 52 |
| 10·4 | 80·0 |
| 15·1 | 87·0 |
| 20·3 | 89·1 |
| 30·1 | 87·0 |
| 40·3 | 83·1 |
| 49·5 | 77·4 |
| 59·9 | 63·5 |
| 70·6 | 30 |

Tabelle 5.

12·2% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 3·5 | 17 ° |
| 6·0 | 57 |
| 9·7 | 76·9 |
| 15·5 | 87·8 |
| 20·4 | 90·0 |
| 24·7 | 90·3 |
| 30·5 | 90·0 |
| 40·5 | 86·1 |
| 50·3 | 79·5 |
| 60·9 | 63·2 |
| 72·2 | 22·3 |

Tabelle 6.

15·6% Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 4·5 | 37·5° |
| 6·5 | 58·0 |
| 10·0 | 76·0 |
| 17·1 | 88·1 |
| 25·1 | 91·2 |
| 30·1 | 91·2 |
| 40·2 | 89·0 |
| 49·9 | 82·0 |
| 60·2 | 66·6 |
| 74·8 | 10 |

Tabelle 7.

24·6 % Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 5·3 | 25·2° |
| 10·8 | 62·2 |

Tabelle 8.

31·8 % Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 5·8 | 4·5° |
| 11·8 | 50·3 |

Tabelle 9.

40·3 % Aceton

| % Phenol | T |
|---|---|
| 12·2 | 19·9° |
| 20·5 | 59·5 |

[1]) V. Rothmund, Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

| 24·6% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 20·2 | 82·8 |
| 30·2 | 89·3 |
| 40·1 | 89·5 |
| 49·9 | 83·3 |
| 62·9 | 58·6 |
| 71·0 | 26·0 |

| 31·8% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 20·5 | 75·5 |
| 24·9 | 82·1 |
| 30·8 | 86·4 |
| 39·7 | 86·5 |
| 47·4 | 84·0 |
| 54·9 | 74·0 |
| 59·2 | 65·5 |
| 74·9 | 0·5 |

| 40·3% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 25·7 | 72·5 |
| 30·6 | 78·5 |
| 35·2 | 81·4 |
| 40·1 | 82·5 |
| 45·2 | 80·3 |
| 52·4 | 72·9 |
| 58·3 | 61·0 |
| 71·1 | 11·5 |

Tabelle 10.

| 50·2% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 20·3 | 30·2° |
| 25·4 | 54·6 |
| 29·6 | 65·7 |
| 34·6 | 69·2 |
| 40·6 | 71·2 |
| 45·3 | 69·5 |
| 50·0 | 64·8 |
| 59·9 | 45·5 |
| 67·4 | 15·5 |

Tabelle 11.

| 59·9% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 25·2 | 16·0° |
| 30·0 | 35·5 |
| 35·2 | 46·3 |
| 40·8 | 49·5 |
| 45·7 | 48·6 |
| 50·0 | 44·1 |
| 54·9 | 35·0 |
| 61·9 | 15·5 |

Tabelle 12.

| 64·9% Aceton | |
|---|---|
| % Phenol | $T$ |
| 28·4 | 6·0° |
| 34·3 | 24·0 |
| 36·4 | 28·4 |
| 40·2 | 31·6 |
| 46·4 | 30·4 |
| 50·5 | 26·5 |
| 55·1 | 17·5 |

Tabelle 1 giebt die Gleichgewichte zwischen Wasser und Phenol an, wenn noch kein Aceton dabei ist. In den folgenden Tabellen 2 bis 12 ist der Acetongehalt angegeben; so wollen in Tabelle 2 die 1·83% Aceton sagen, dass statt Wasser eine wässerige Lösung von Aceton genommen ist, welche 1·83% Aceton und 98·17% Wasser enthält. In Tabelle 3 ist also eine wässerige Lösung von Aceton genommen, die 4·24% Aceton und 95·76% Wasser enthält u. s. w. Der Phenolgehalt ist immer in Prozenten des Ganzen aufgegeben. So wollen also in Tabelle 2 die 5·6% Phenol sagen, dass auf 100 Teile der Lösung 5·6 Teile Phenol und 94·4 Teile wässeriges Aceton von 1·83% Aceton anwesend sind. Die Lösung enthält also 5·6% Phenol, $\frac{94.4}{100} \times 1.83\%$ Aceton und $\frac{94.4}{100} \times 98.17\%$ Wasser. Aus den angegebenen Zahlen ist die Zusammensetzung jeder Lösung also vollkommen bestimmt und zu berechnen.

Mit Hilfe der vorigen Tabellen sind die Kurven 1—12 der Figg. 1 und 2 gezeichnet. Kurve 1 giebt die Gleichgewichte der Tabelle 1 an, also die Lösungen, welche nur allein Phenol enthalten. Auf der horizontalen Axe ist die Temperatur, auf der vertikalen die Prozente Phenol eingetragen, die jede Lösung enthält.

Kurve 2 giebt die Gleichgewichte der Tabelle 2 an, also die zwischen Phenol und wässeriger Acetonlösung von 1·83 %. Die Ordinaten geben, ebenso wie für Kurve 1, den Phenolgehalt der Lösungen an. Dasselbe ist auch der Fall für die anderen Kurven; so giebt Kurve 3 die Gleichgewichte der Tabelle 3 an u. s. w. In Kurve 1 ist der Punkt, wo eine vertikale Tangente auftritt, der kritische Punkt; es werden da zwei Lösungen identisch, und die Temperatur ist die kritische Temperatur. In den anderen Kurven ist dies jedoch, wie ich schon früher besprochen habe [1]), nicht der Fall; wo die vertikale Tangente auftritt, ist nur die höchste Temperatur, bei welcher in diesen Systemen noch zwei flüssige Schichten auftreten können; ich habe diese die Maximaltemperatur genannt. Es werden da nicht zwei flüssige Schichten identisch, es ist also keine kritische Temperatur, und diese gehört für jede Kurve immer zu einer niedrigeren Temperatur als die Maximale.

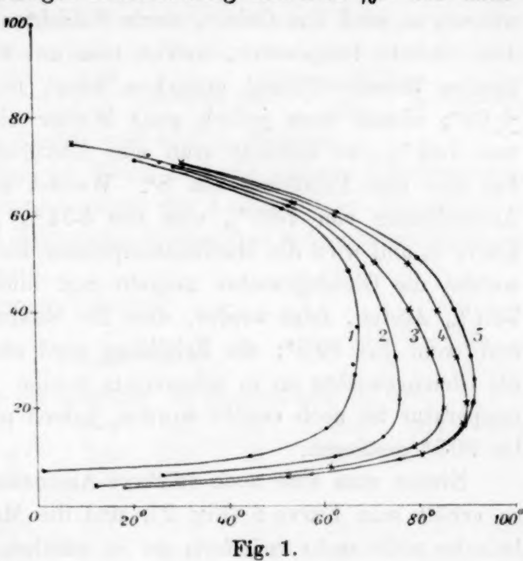


Fig. 1.

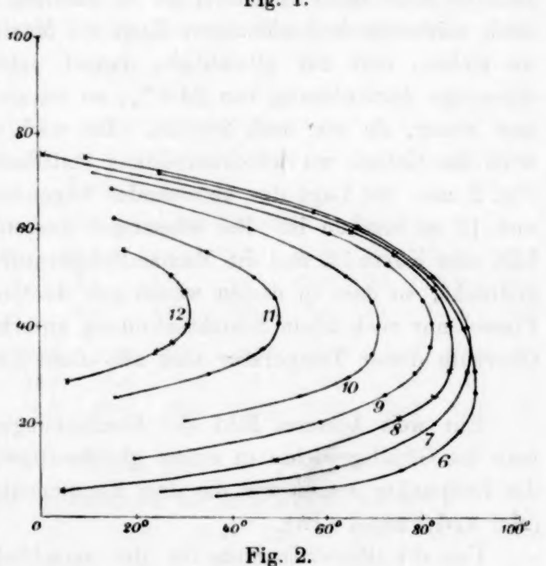


Fig. 2.

Betrachten wir jetzt die Kurven der Figg. 1 und 2 etwas näher.

---

[1]) Z. B. Diese Zeitschr. **27**, 121 (1898).

Wie man sieht, umkreist Kurve 2, insofern sie bestimmt ist, Kurve 1. Wenn man also statt Wasser eine wässerige Acetonlösung von 1·83 °/₀ nimmt, so wird das Gebiet, worin Schichtenbildung auftritt, erweitert. Die höchste Temperatur, welche man mit zwei flüssigen Schichten im System Wasser—Phenol erreichen kann, ist die kritische Temperatur ± 68°; nimmt man jedoch statt Wasser eine wässerige Acetonlösung von 1·83 °/₀, so erreicht man eine Maximaltemperatur von 76°; man hat also eine Erhöhung von 8°. Wendet man statt einer wässerigen Acetonlösung von 1·83 °/₀ eine von 4·24 °/₀ Aceton an, so erhält man Kurve 3, und wird die Maximaltemperatur bis 84° erhöht. Aus Kurve 4, welche die Gleichgewichte angiebt mit einer wässerigen Lösung von 7·94 °/₀ Aceton, folgt wieder, dass die Maximaltemperatur erhöht wird und wohl bis 89·5°; die Erhöhung wird also kleiner. Kurve 5 giebt die Gleichgewichte an in wässerigem Aceton von 12·2 °/₀; die Maximaltemperatur ist noch erhöht worden, jedoch nur sehr wenig; sie ist nur bis 90·5° gestiegen.

Nimmt man eine noch stärkere Acetonlösung, nämlich von 15·6 °/₀, so erhält man Kurve 6 (Fig. 2), und die Maximaltemperatur hat sich beinahe nicht mehr geändert; sie ist nämlich nur 91·5° geworden. Bei noch stärkeren Acetonlösungen fängt die Maximaltemperatur wieder an zu sinken, erst nur allmählich, danach schneller. Nimmt man eine wässerige Acetonlösung von 24·6 °/₀, so ist sie schon niedriger, jedoch nur wenig, da sie noch 90° ist. Bei noch stärkeren Acetonlösungen wird das Gebiet, wo Schichtenbildung stattfindet, immer kleiner, wie in Fig. 2 aus der Lage der aufeinander folgenden Kurven 7, 8, 9, 10, 11 und 12 zu ersehen ist. Bei wässerigen Acetonlösungen von 64·9 °/₀ erhält man Kurve 12, und die Maximaltemperatur ist schon bis 32° herabgedrückt, so dass in diesen wässerigen Acetonlösungen bei Zusatz von Phenol nur noch allein Schichtenbildung unterhalb 32° stattfinden kann. Oberhalb dieser Temperatur sind alle diese Lösungen homogen.

Ein weit besseres Bild der Erscheinungen ist zu erhalten, wenn man die Gleichgewichte in einem gleichseitigen Dreieck betrachtet. In die Endpunkte setzen wir die drei Komponenten Wasser (*W*), Aceton (*Ac*) und Phenol (*Ph*).

Um die Binodalkurven für die verschiedenen Temperaturen abzuleiten, nehmen wir die beiden Fig. 1 und 2. Nehmen wir z. B. die Binodalkurve für 30°. Um diese zu erhalten, bringen wir in jeder der beiden Figuren bei 30° eine vertikale Linie und bestimmen die Schnittpunkte dieser Linie mit den verschiedenen Kurven. So liegt der Schitt-

punkt dieser Geraden z. B. in Kurve 8 bei 9 % Phenol. Dies will also sagen, dass bei 30° eine Lösung, welche 9 % Phenol und 91 % wässeriges Aceton von 31·8 % enthält, mit einer anderen Lösung, deren Zusammensetzung jedoch noch unbekannt ist, in Gleichgewicht sein kann. Diese Lösung enthält also $\frac{91 \times 31{\cdot}8}{100}$ % Aceton und $\frac{91 \times 68{,}2}{100}$ % Wasser, also: 9 % Phenol, 28·9 % Aceton und 62·1 % Wasser.

Berechnet man auf ähnliche Weise auch die anderen Schnittpunkte, so erhält man die Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve, also der Lösungen, die bei bestimmter Temperatur mit anderen Lösungen in Gleichgewicht sein können.

Hieraus erfolgen folgende Tabellen:

Tabelle 13.

**Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 30°.**

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 92 | 92·3 | 91 | 88·4 | 84·7 | 81 | 70·9 | 62·1 | 51·6 |
| „ *Ac* | 0 | 1·7 | 4 | 7·6 | 11·5 | 15 | 23·1 | 28·9 | 34·9 |
| „ *Ph* | 8 | 6·0 | 5 | 4·0 | 3·8 | 4 | 6·0 | 9·0 | 13·5 |
| „ *W* | 39·8 | 28·9 | 21·8 | 18·4 | 17·2 | 17·9 | 19·1 | 21·1 | 22·6 |
| „ *Ac* | 40·2 | 43·1 | 40·2 | 34·1 | 25·8 | 18·1 | 12·9 | 9·9 | 7·4 |
| „ *Ph* | 20·0 | 28·0 | 38·0 | 47·5 | 57·0 | 64·0 | 68·0 | 69·0 | 70·0 |
| „ *W* | 25·2 | 26·0 | 27·1 | 28·7 | 30·0 | 31 | | | |
| „ *Ac* | 4·6 | 3·5 | 2·3 | 1·3 | 0·5 | 0 | | | |
| „ *Ph* | 70·2 | 70·5 | 70·6 | 70·0 | 69·5 | 69 | | | |

Tabelle 14.

**Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 50°.**

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 89 | 90·3 | 90 | 87·5 | 83·6 | 79·8 | 69·4 | 60 | 49·3 | 37·8 |
| „ *Ac* | 0 | 1·7 | 4 | 7·5 | 11·4 | 14·7 | 22·6 | 28 | 33·2 | 38·2 |
| „ *Ph* | 11 | 8·0 | 6 | 5·0 | 5·0 | 5·5 | 8·0 | 12 | 17·5 | 24·0 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ *W* | 23·3 | 20·9 | 22·7 | 24·6 | 26·4 | 29·1 | 30·4 | 32·2 | 34·4 | 36·3 | 38 |
| „ *Ac* | 34·7 | 21·1 | 15·3 | 11·4 | 8·6 | 5·4 | 4·1 | 2·8 | 1·6 | 0·7 | 0 |
| „ *Ph* | 42·0 | 58·0 | 62·0 | 64·0 | 65·0 | 65·5 | 65·5 | 65·0 | 64·0 | 63·0 | 62 |

Tabelle 15.

**Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 68°.**

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 66 | 50·1 | 45 | 39·6 | 36·5 | 34·6 | 31 | 28·6 | 26·9 | 26·4 |
| „ *Ac* | 0 | 0·9 | 2 | 3·4 | 5·0 | 6·4 | 10 | 13·4 | 18·1 | 26·6 |
| „ *Ph* | 34 | 49·0 | 53 | 57·0 | 58·5 | 59·0 | 59 | 58·0 | 55·0 | 47·0 |
| „ *W* | 33·9 | 46 | 56·6 | 66·5 | 77·6 | 81 | 84·7 | 87·6 | 86·4 | 66 |
| „ *Ac* | 34·1 | 31 | 26·4 | 21·5 | 14·4 | 11 | 7·3 | 3·9 | 1·6 | 0 |
| „ *Ph* | 32·0 | 23 | 17·0 | 12·0 | 8·0 | 8 | 8·0 | 8·5 | 12·0 | 34 |

Tabelle 16.

Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 80°.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 83·3 | 82·9 | 79·2 | 74·7 | 61·8 | 52·5 | 40·6 | 32·2 |
| „ *Ac* | 3·7 | 7·1 | 10·8 | 13·8 | 20·2 | 24·5 | 27·4 | 21·8 |
| „ *Ph* | 13·0 | 10·0 | 10·0 | 11·5 | 18·0 | 23·0 | 32·0 | 46·0 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ *W* | 33·4 | 35·4 | 40·5 | 44 | 49·7 | 62·7 |
| „ *Ac* | 15·6 | 11·6 | 7 5 | 6 | 4·3 | 2·8 |
| „ *Ph* | 51·0 | 53·0 | 52·0 | 50 | 46·0 | 34·5 |

Tabelle 17.

Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 85°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 80·1 | 77·0 | 71·7 | 58·4 | 49·1 | 37·2 | 39·2 | 44·3 | 50·6 |
| „ *Ac* | 6·9 | 10·5 | 13·3 | 19·1 | 22·9 | 17·3 | 12·8 | 8·2 | 6·9 |
| „ *Ph* | 13·0 | 12·5 | 15·0 | 22·5 | 28·0 | 45·5 | 48·0 | 47·5 | 42·5 |

| | |
|---|---|
| „ *W* | 58·9 |
| „ *Ac* | 5·1 |
| „ *Ph* | 36·0 |

Tabelle 18.

Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 87°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *W* | 78·3 | 75·7 | 70·1 | 56·5 | 44·3 | 41·5 | 46·4 | 53·7 | 64·5 |
| „ *Ac* | 6·7 | 10·3 | 12·9 | 18·5 | 20·7 | 13·2 | 8·6 | 7·3 | 5·5 |
| „ *Ph* | 15·0 | 14·0 | 17·0 | 25·0 | 35·0 | 45·0 | 45·0 | 39·0 | 30·0 |

Mit Hilfe der vorigen Tabellen ist Fig. 3 gezeichnet, nämlich die Binodalkurven von 30, 50, 68, 80, 85 und 87°. Wie man sieht, umkreisen die Binodalkurven von niedrigeren Temperaturen diejenigen von höheren. Bedenkt man, dass ausserhalb der Binodalkurven die Lösungen homogen bleiben (abgesehen von dem Auftreten fester Phasen), und innerhalb der Binodalkurven Entmischung in zwei flüssige Schichten stattfindet, so kann man sagen, dass bei Temperaturerhöhung das Gebiet der homogenen Lösungen sich ausbreitet und das Gebiet, wo Schichtenbildung auftritt, fortwährend kleiner wird.

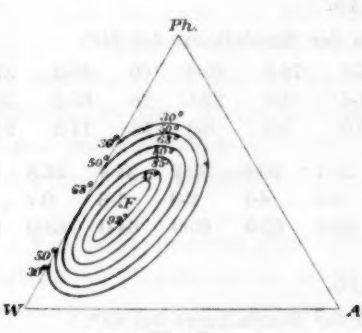


Fig. 3.

Bei Temperaturen unterhalb 68°, die kritische Temperatur im binären System Wasser—Phenol, enden die Binodalkurven in zwei Punkten auf der Seite *W—Ph* des Dreiecks. Bei 68° berührt die Binodalkurve

die Seite *W—Ph* in einem Punkt, welcher die kritische Lösung des binären Systems Wasser—Phenol angiebt.

Oberhalb dieser Temperatur liegen die Binodalkurven ganz innerhalb des Dreiecks. Man erhält jetzt also den merkwürdigen Fall, dass in den drei binären Systemen: Wasser—Phenol, Wasser—Aceton und Phenol—Aceton keine Schichtenbildung eintritt; dass dies jedoch wohl der Fall sein kann mit Gemengen von Phenol, Wasser und Aceton, welche dann eine Zusammensetzung haben müssen, einem Punkte innerhalb der Binodalkurve entsprechend.

Bei Temperaturerhöhung ziehen die Binodalkurven sich mehr und mehr zusammen; sie werden immer kleiner und kleiner und endlich verschwinden sie in einem Punkt, durch *F* angegeben. Dieser Punkt liegt bei ± 92° und giebt eine Lösung an von ± 59% *W*, 12% *Ac* und 29% *Ph*.

Diese Lösung ist eine kritische Lösung des ternären Systems Wasser—Aceton—Phenol; die Temperatur ist ebenfalls eine kritische Temperatur. Oberhalb dieser tritt keine Schichtenbildung auf, unterhalb dieser ist sie möglich. Wie wir im folgenden sehen werden, hängt diese kritische Temperatur zusammen mit dem Auftreten eines Doppelfaltenpunktes in der Potentialfläche.

Betrachten wir jetzt eine der ganz innerhalb des Dreiecks liegenden Binodalkurven etwas näher. Nehmen wir dazu die Binodalkurve von 85°, deren Lage aus Tabelle 17 bekannt ist, und welche in Fig. 4 nur schematisch angegeben ist. Die Kurve hat zwei Faltenpunkte, deren Lage jedoch nicht bekannt ist, und darum auch nicht angegeben sind. Beide Punkte zerteilen die Kurve in zwei Zweige; mit jeder Lösung des einen Teiles ist eine Lösung des anderen Teiles konjugiert, also: mit jeder Lösung des einen Zweiges kann eine Lösung des anderen in Gleichgewicht sein. Alle Lösungen ausserhalb der Binodalkurven bleiben homogen; also kann in den drei binären Systemen auch keine Schichtenbildung stattfinden. Alle Lösungen innerhalb der Binodalkurve fallen auseinander in zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzung durch zwei Punkte angegeben wird, die auf den zwei verschiedenen Zweigen der Binodalkurve liegen. Aus dem Endpunkt *Ph* des Dreiecks kann man zwei Tangenten, nämlich *Pha* und *Phc*, an die Binodalkurve ziehen; die Berührungspunkte sind *a* und *c*, die Schnittpunkte der Tangente

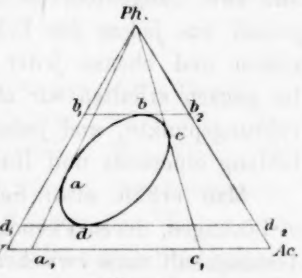


Fig. 4.

mit der Seite $W-Ac$ sind $a_1$ und $c_1$. Nimmt man jetzt eine Lösung von Wasser und Aceton, welche durch einen Punkt auf $Wa_1$ oder $c_1Ac$ angegeben wird, so wird man durch Zusatz von Aceton immer Lösungen erhalten, die durch Punkte ausserhalb der Binodalkurve angegeben sind; Schichtenbildung tritt also nicht auf. Nimmt man jedoch eine Lösung durch einen Punkt auf $a_1c_1$ angegeben, so wird bei Zusatz von Phenol Schichtenbildung auftreten können. Die Punkte $a_1$ und $c_1$ entsprechen wässerigen Acetonlösungen von 5 % und 36 %. Setzt man also einer wässerigen Acetonlösung, welche weniger als 5 % oder mehr als 36 % Aceton enthält, Phenol hinzu, so wird bei 85° keine Trennung in zwei Schichten stattfinden können; hat die wässerige Lösung mehr als 5 % und weniger als 36 % Aceton, so können bei Phenolzusatz zwei Schichten auftreten.

In Fig. 4 sind auch noch zwei Tangenten, der Seite $W-Ac$ des Dreiecks parallel, gezeichnet. Es sind die Tangenten $b_1bb_2$ und $d_1dd_2$, mit den beiden Berührungspunkten $b$ und $d$. Alle Punkte einer solchen Tangente, wie z. B. $b_1bb_2$, geben Lösungen an, in welchen der Phenolgehalt derselbe bleibt; Punkte oberhalb dieser Tangente haben mehr diejenigen unterhalb dieser weniger Phenol. Punkt $b$ entspricht $\pm$ 49 % Phenol, Punkt $d$ $\pm$ 12 %, so dass bei 85° Schichtenbildung nur stattfinden kann in Lösungen, welche mehr als 12 % und weniger als 49 % Phenol enthalten.

Im vorigen haben wir nur noch zwei Tangenten aus $Ph$ gezogen und zwei Tangenten der Seite $W-Ac$ parallel angebracht. Man kann jedoch aus jedem der Eckpunkte zwei Tangenten an der Binodalkurve ziehen und ebenso jeder Seite des Dreiecks parallel zwei Tangenten. Im ganzen erhalten wir also zwölf Tangenten und also auch zwölf Berührungspunkte, und jeder dieser giebt eine Grenze an für Schichtenbildung einerseits und Homogenbleiben andererseits.

Man erhält also: Schichtenbildung kann bei 85° nur stattfinden in Lösungen, deren Phenolgehalt zwischen 12 % und 49 % variiert; der Acetongehalt muss zwischen 4 % und 24 % liegen und der Wassergehalt zwischen 37 % und 81 %. Die Grenzen sind also: 12—49 % Phenol, 4—24 % Aceton und 37—81 % Wasser. Bleibt eine Lösung bei 85° also homogen, so liegt ihre Zusammensetzung also ausserhalb der angegebenen Grenzen. Aus der Lage der aus den Eckpunkten gezogenen Tangenten leitet man ab: bei 85° kann Zusatz von Phenol an wässerige Acetonlösungen nur dann Schichtenbildung zur Folge haben, wenn die wässerige Acetonlösung mehr als 5 % und weniger als 36 % Aceton enthält; ebenso kann man bei 85° durch Zusatz von Wasser an eine

Lösung von Phenol in Aceton Schichtenbildung erhalten, wenn diese mehr als 53 % und weniger als 88 % Phenol enthält. Ebenso erfolgt bei Zusatz von Aceton an eine Lösung von Wasser und Phenol bei 85° nur dann Schichtenbildung, wenn die Lösung mehr als 14 % und weniger als 56 % Phenol enthält.

Bei Temperaturerhöhung oberhalb 85° zieht das Gebiet, wo Schichtenbildung stattfindet, sich mehr und mehr zusammen, wie z. B. an der Binodalkurve von 87° zu sehen ist. Die Lösungen, welche sich in zwei flüssige Schichten trennen können, liegen zwischen engeren Grenzen eingeschlossen, und endlich wird bei ± 92° eine Temperatur erreicht, oberhalb welcher keine Schichtenbildung mehr stattfindet.

Fig. 3 ist gezeichnet mit Hilfe der Tabellen 13—18, welche aus den Tabellen 1—12 abgeleitet sind. Diese sind, wie schon besprochen erhalten durch Zusatz von Phenol in wässerige Acetonlösungen. Es wurde also ausgegangen von Lösungen, durch Punkte auf Seite *W—Ac* des Dreiecks angegeben; bei Hinzufügung von Phenol verschieben die Punkte sich Linien entlang, welche durch den Eckpunkt *Ph* des Dreiecks gehen.

Nimmt man einen Punkt auf Seite *W—Ph* des Dreiecks und bringt durch diesen Punkt und *Ac* eine Gerade, so geben alle Punkte dieser Geraden Lösungen an, in welchen das Verhältnis von Wasser und Phenol dasselbe ist, worin der Acetongehalt jedoch zunimmt, je mehr der Punkt sich von der Seite *W—Ph* entfernt. Verschiedene Punkte einer solchen Linie habe ich bestimmt; die Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengesetzt.

Tabelle 19.

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol + Wasser: 33·9 % Phenol.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *Ac* | 0 | 5 | 7·2 | 11·8 | 12·6 | 20·4 | 28 | 33·9 | 39 |
| Temp. | 68 | 84·3 | 88·2 | 90·2 | 89 | 85·7 | 73 | 61·5 | 36° |

Die wässerige Phenollösung enthielt 33·9 % Phenol; ihre Zusammensetzung liegt also derjenigen der kritischen Lösung von Wasser und Phenol sehr nahe: sie wird also durch einen Punkt angegeben ganz in der Nähe des Berührungspunktes der Binodalkurve mit Seite *W—Ph* des Dreiecks. Bringen wir jetzt durch diesen Punkt und *Ac* eine Gerade, und bewegen wir uns dieser Linie entlang von Seite *W—Ph* nach *Ac*, so begegnen wir erst Binodalkurven von fortwährend höheren Temperaturen, dann erhalten wir ein Temperaturmaximum, wo die Gerade eine Binodalkurve berührt, und endlich begegnen wir wieder Binodalkurven von niedrigeren Temperaturen. Dies ist auch mit Tabelle 19 in Übereinstimmung; die Temperatur nimmt von 68° bis ± 90·2° zu, wo

sie ihren Maximalwert erhält, wenn die Lösung $\pm$ 11·8 % Aceton enthält, danach nimmt die Temperatur fortwährend ab.

### III. Die Kurve der Maximaltemperaturen.

In früheren Abhandlungen[1]) haben wir gesehen, dass man zwei Kurven unterscheiden kann, nämlich die Kurve der kritischen Lösungen oder die Faltenpunktskurve und die Kurve der Maximaltemperaturen.

Diese letztere Kurve ist der geometrische Ort der Berührungspunkte der Binodalkurven mit Geraden, welche alle durch einen Eckpunkt des Dreiecks gehen. Bringt man also in Fig. 3 durch einen der Eckpunkte z. B. *Ph* Tangente an den verschiedenen Binodalkurven, so ist der geometrische Ort der Berührungspunkte die Kurve der Maximaltemperaturen. Wie leicht zu sehen, fängt diese Kurve in einem Punkt auf Seite *W—Ph* an, nämlich in dem Berührungspunkt dieser Seite mit der Binodalkurve von 68°. Von diesem Punkt aus geht die Maximalkurve nach höheren Temperaturen, erreicht eine Maximumtemperatur von $\pm$ 92° in Punkt *F* und geht wieder weiter nach niedrigeren Temperaturen.

In Fig. 3 ist diese Kurve nicht gezeichnet, wohl jedoch in Fig. 5, wenn auch auf andere Koordinaten. Wie früher nämlich gezeigt, kann man die Temperatur dieser Kurve als eine Funktion der Zusammensetzung einer binären Lösung betrachten; in unserem Fall also der Lösung von Wasser und Aceton. Nehmen wir die beiden Figg. 1 und 2; aus den verschiedenen Kurven kann man leicht die Maximaltemperaturen für die verschiedenen Wasser — Acetonlösungen ableiten. So erfolgt z. B. aus Kurve 2 und Tabelle 2, dass die Maximaltemperatur in Wasser — Acetonlösungen von 1·83 % 76° ist; aus Kurve 3 und Tabelle 3 erfolgt, dass sie in Wasser — Acetonlösungen von 4·24 % 84° ist u. s. w. Auf diese Weise ist folgende Tabelle abgeleitet:

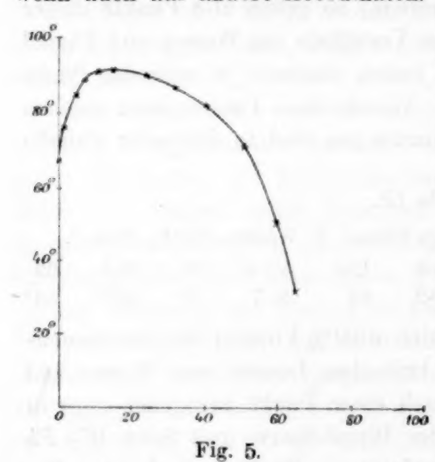


Fig. 5.

Tabelle 20.

| %*Ac* | 0 | 1·83 | 4·24 | 7·94 | 12·2 | 15·6 | 24·6 | 31·8 | 40·3 | 50·2 | 59·9 | 64·9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | 68° | 76° | 84° | 89·5° | 90·5° | 91·5° | 90° | 87° | 82·5° | 71·5° | 50° | 32° |

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 592 (1899).

Die erste Reihe giebt die Zusammensetzung der binären Lösungen von Wasser und Aceton an in Prozenten Aceton; die zweite die Maximaltemperatur. In Fig. 5 ist auf der X-Axe der Acetongehalt, auf der Y-Axe die Temperatur eingetragen.

Wie man aus der Figur sieht, tritt in dieser Kurve eine Maximumtemperatur auf bei $+92^0$; es hängt dieses zusammen mit dem Auftreten von Binodalkurven mit zwei Faltenpunkten. Oberhalb dieser Maximumtemperatur, welche, wie früher gezeigt, eine kritische Temperatur ist, tritt in dem ternären System keine Trennung in zwei Schichten mehr auf; Schichtenbildung ist nur unterhalb dieser kritischen Temperatur möglich.

Nimmt man eine wässerige Acetonlösung, welche 1·83 % Aceton enthält, und fügt man Phenol hinzu, so tritt Schichtenbildung ein; die höchste Temperatur, wobei dieses noch möglich ist, ist 76°. Hat die binäre Lösung 12·2 % Aceton, so ist die höchste Temperatur, wobei noch Schichtenbildung auftritt, 90·5°. Bei noch höherem Acetongehalt der binären Lösung wird die Temperatur, wobei Schichtenbildung auftritt, erst noch ein wenig, nämlich bis $+92^0$, erhöht, danach wird sie wieder erniedrigt.

Ziehen wir in Fig. 5 eine horizontale Linie bei 68°; die Kurve der Maximaltemperaturen wird dann in zwei Punkte geschnitten. Der eine Schnittpunkt entspricht einem Acetongehalt von 0 %, der andere von 52 %.

Nimmt man also entweder Wasser oder eine wässerige Acetonlösung, welche 52 % Aceton enthält, so ist für beide die höchste Temperatur, bei welcher nach Phenolzusatz noch Schichtenbildung auftreten kann, dieselbe, nämlich 68°. In allen wässerigen Acetonlösungen, welche weniger als 52 % Aceton enthalten, liegt die höchste Temperatur, wobei nach Phenolzusatz Schichtenbildung auftreten kann, oberhalb 68°; bei Wasser—Acetonlösungen, die mehr als 52 % Aceton enthalten, kann nur noch bei Temperaturen unterhalb 68° bei Zusatz von Phenol Schichtenbildung auftreten.

Bringen wir jetzt in Fig. 5 eine horizontale Gerade bei 85°; diese Linie schneidet die Kurve der Maximaltemperaturen in zwei Punkte; der eine entspricht einem Acetongehalt von 5 %, der andere einem von 36 %. In Beziehung auf die höchste Temperatur, wobei nach Phenolzusatz noch Schichtenbildung auftreten kann, verhalten die beiden Lösungen sich gleich; die höchste Temperatur ist für beide nämlich 85°. Nimmt man jedoch Wasser—Acetonlösungen, die mehr als 5 % und weniger als 36 % Aceton enthalten, so ist die höchste Temperatur, wo-

bei man durch Zusatz von Phenol noch Schichtenbildung erhalten kann höher als 85°; sie ist jedoch niedriger als 85°, wenn die wässerige Acetonlösung weniger als 5% und mehr als 36% Aceton enthält.

Bringen wir jetzt in Fig. 5 die horizontale Tangente an der Kurve der Maximaltemperaturen an; sie entspricht einer Temperatur von ± 92° und einem Acetongehalt der Wasser—Acetonlösung von ± 17%. Nehmen wir jetzt eine wässerige Acetonlösung, welche 17% Aceton enthält, und fügen wir Phenol hinzu; die höchste Temperatur, wobei man noch Schichtenbildung erhalten kann, ist also 92°. Bei jedem anderen Acetongehalt der Wasser—Acetonlösungen sind die beiden Schichten schon unterhalb 92° verschwunden.

Im vorigen haben wir gesehen, dass in den verschiedenen Kurven der Figg. 1 und 2 die Maximaltemperatur nicht diejenige ist, wo zwei flüssige Schichten identisch werden; bringt man in den verschiedenen Kurven die vertikalen Tangenten an, so entsprechen die Berührungspunkte nicht den kritischen Lösungen. Kurve 1 macht natürlich eine Ausnahme, da sie nur eine binäre Kurve ist. In den verschiedenen Kurven für die ternären Systeme giebt es jedoch auch noch eine Ausnahme; nehmen wir nämlich eine Wasser—Acetonlösung, welche 17% Aceton enthält, und setzen wir Phenol hinzu. Bei einem bestimmten Phenolzusatz erreicht man die Maximaltemperatur von 92°; die Lösung stimmt mit Punkt *F* der Fig. 3 überein, und da in diesem Punkt bei Temperaturerhöhung die Binodalkurve verschwindet, ist die Lösung eine kritische Lösung.

Im vorigen haben wir die Temperatur der Maximallösungen als Funktion des Acetongehalts der binären Lösungen von Wasser und Aceton betrachtet; der Phenolgehalt der Maximallösungen ist jedoch auch eine Funktion des Acetongehalts der wässerigen Acetonlösungen. Nehmen wir dazu wieder die Kurven der Figg. 1 und 2, und bringen wir an jeder Kurve eine vertikale Tangente; der Berührungspunkt entspricht der Maximallösung. Die Temperatur einer solchen Lösung ist sehr genau, der Phenolgehalt jedoch nur innerhalb einzelner Prozente anzugeben. Es ist auf diese Weise folgende Tabelle abgeleitet.

Tabelle 21.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % *Ac* | 0 | 1·83 | 4·24 | 7·94 | 12·2 | 15·6 | 24·6 | 31·8 | 40·3 | 50·2 | 59·9 | 64·9 |
| % *Ph* | 34 | 23 | 22 | 22 | 25 | 27 | 35 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 |

Die erste Reihe giebt den Acetongehalt der binären Lösung von Wasser und Aceton an; die zweite den Phenolgehalt im ganzen der ternären Lösung der Maximaltemperatur. So muss man, wenn man von einer wässerigen Acetonlösung ausgeht, welche 1·83% Aceton enthält,

um die Maximaltemperatur zu erreichen, so viel Phenol hinzufügen, dass die Lösung im ganzen 23 % Phenol enthält. Man erreicht dann, nach Tabelle 20, die Temperatur von 76°. Setzt man mehr oder weniger Phenol hinzu, so verschwinden die beiden Schichten schon unterhalb 76°. Fig. 6 ist mit Hilfe der vorigen Tabelle gezeichnet; auf der X-Axe ist der Acetongehalt der binären Lösung von Wasser und Aceton, auf der vertikalen Axe der Phenolgehalt der ternären Lösung eingetragen. Die Kurve hat ein Minimum bei ± 22 % Phenol und ± 7 % Aceton. Man kann also nie eine Maximaltemperatur erreichen, wenn die Lösung weniger als 22 % Phenol enthält.

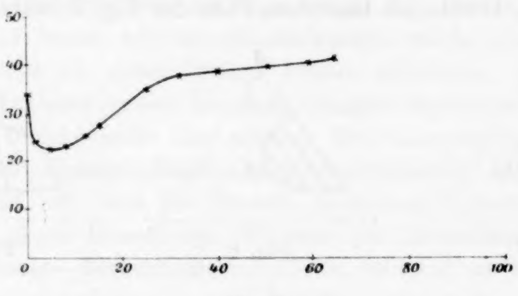



Fig. 6.

Die beiden Kurven der Figg. 5 und 6 bestimmen die Kurve der Maximaltemperaturen vollkommen; nimmt man eine wässerige Lösung, welche z. B. 30 % Aceton enthält, so sieht man aus Fig. 6, dass man, um die Maximallösung zu erreichen, so viel Phenol hinzufügen muss, dass die Lösung im ganzen 37 % Phenol enthält; aus Fig. 5 sieht man, dass die Maximaltemperatur, die man erreicht, 88° ist. Nimmt man eine wässerige Lösung, welche z. B. 55 % Aceton enthält, so sieht man aus Fig. 5, dass bei Phenolzusatz nur unterhalb 63° Schichtenbildung auftreten kann; will man diese Temperatur erreichen, so sieht man aus Fig. 6, dass man so viel Phenol hinzufügen muss, dass die Lösung im ganzen 40·5 % Phenol enthält.

## IV. Zusammenfassung einiger Resultate voriger Abhandlungen.

Im folgenden gebe ich eine kurze Zusammenfassung meiner verschiedenen experimentellen Arbeiten über ternäre Systeme, wobei zwei oder drei flüssige Schichten auftreten können[1]).

---

[1]) Diese Zeitschrift **23**, 417. 649 (1897); **25**, 544 (1898); **26**, 237 (1898); **27**, 95 (1898); **29**, 577 (1899); **30**, 460 (1899).

Betrachten wir erst die Gleichgewichte zwischen den flüssigen Schichten allein, also die Binodalkurven. Die bis jetzt experimentell gefundenen Formen der Binodalkurven sind in den Figg. 7, 8, 9, 10 und 11 schematisch angegeben. In Fig. 7 hat man eine ganz geschlossene Binodalkurve mit zwei Faltenpunkten $\alpha$ und $\beta$. Dieser Fall tritt auf im System: Wasser—Phenol—Aceton bei Temperaturen oberhalb 68° und unterhalb 92°. Das ganze Gebiet des Dreiecks ist durch die Binodalkurve in zwei Teile getrennt, von welchen das Gebiet der homogenen Lösungen das andere ganz umgiebt. Dieser Fall ist als ein ganz allgemeiner zu betrachten, denn alle anderen, wobei nur eine Binodalkurve auftritt, können als besondere Fälle der Fig. 7 betrachtet werden.

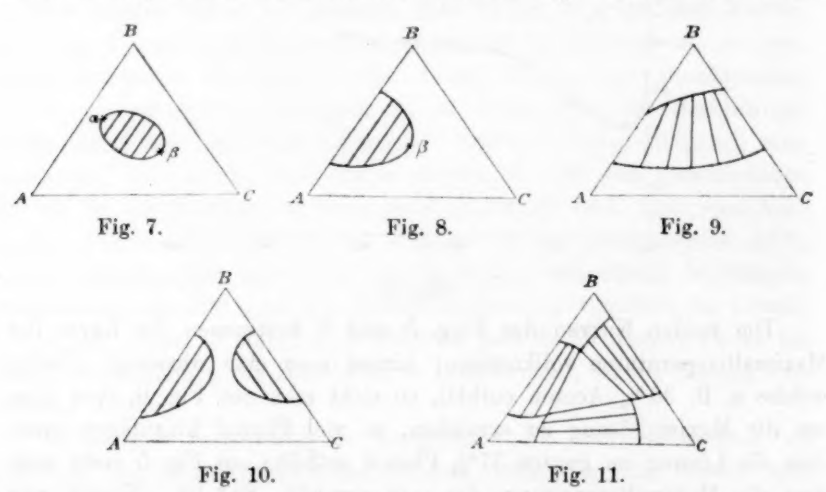


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 10. Fig. 11.

Denken wir uns nämlich den Fall, dass die Binodalkurve in zwei Punkte auf einer Seite des Dreiecks endet; es bleibt dann noch nur ein Faltenpunkt übrig, wie in Fig. 8 angegeben. In Fig. 8 habe ich die Binodalkurve auf Seite $AB$ enden lassen; dies könnte jedoch auch auf Seite $AC$ oder $BC$ der Fall sein. Beispiele von Binodalkurven dieser Art habe ich schon viele gefunden; z. B. im vorigen System: Wasser—Phenol—Aceton. Bei Temperaturen unterhalb 68° endet die Binodalkurve in zwei Punkten auf Seite Wasser—Phenol. Im System: Wasser—Alkohol—Bernsteinsäurenitril endet ebenfalls die Binodalkurve bei Temperaturen oberhalb 31° und unterhalb 56° in zwei Punkten auf der Seite: Wasser—Bernsteinsäurenitril. Auch im System: Wasser—Phenol—Anilin treten Binodalkurven von der Form der Fig. 8 auf; oberhalb 68° und unterhalb 67° enden sie nämlich in zwei Punkten auf der Seite: Wasser—Anilin.

Wenn man die Binodalkurve der Fig. 7 auf zwei Seiten des Dreiecks, z. B. *AB* und *BC* enden lässt, so erhält man Fig. 9. Diesen Fall fand ich im System: Wasser—Phenol—Anilin. Nimmt man in Fig. 9 für *A* Phenol, für *B* Wasser und für *C* Anilin, so haben die Binodalkurven bei Temperaturen unterhalb 68° eine Lage als in Fig. 9 angegeben.

Nehmen wir jetzt den Fall, dass zwei ganz voneinander getrennte Binodalkurven auftreten. Diesen Fall fand ich im System: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril. Nimmt man nämlich in Fig. 10 für *A* Wasser, *B* Bernsteinsäurenitril und für *C* Alkohol, so haben unterhalb 31° die Binodalkurven die Lage wie in Fig. 10 angegeben.

In Fig. 11 haben wir drei Binodalkurven, welche einander in drei Punkten, welche ein neues Dreieck bilden, schneiden. Die drei Eckpunkte des Dreiecks geben die drei flüssigen Schichten an, die miteinander im Gleichgewicht sein können. Binodalkurven dieser Art fand ich im System: Wasser—Äther—Bernsteinsäurenitril. Bei Temperaturerhöhung fand ich, dass das Dreieck seine Lage änderte und endlich verschwand. Auch trennte bei 56° eine der Binodalkurven sich von der Seite Wasser—Bernsteinsäurenitril los, während sie noch auf jeder der beiden anderen Seiten in zwei Punkten endet. Was die Form der $\zeta$-Fläche betrifft, haben die experimentellen Untersuchungen uns also gelehrt:

1. Es tritt nur eine Falte in $\zeta$-Flächen auf.

a. Sie ist ganz geschlossen (Fig. 7),

b. sie breitet sich bis in eine Grenzebene aus (Fig. 8),

c. sie breitet sich bis in zwei Grenzebenen aus (Fig. 9).

2. Es treten zwei ganz voneinander getrennte Falten in der $\zeta$-Fläche auf, welche unter Umständen zu einer zusammenfliessen können (Fig. 10).

3. Es treten in der $\zeta$-Fläche drei Falten auf, so dass dreifache Berühungsebenen möglich sind (Fig. 11).

Was das Auftreten oder Verschwinden von Faltenpunkten anbetrifft, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden, welche beiden jetzt experimentell gefunden sind, nämlich:

1. Die Faltenpunkte treten auf oder verschwinden auf den Grenzebenen.

2. Die Faltenpunkte treten auf oder verschwinden auf der $\zeta$-Fläche selbst. Man hat hierbei noch zwei Fälle zu unterscheiden:

a. Der Faltenpunkt verschwindet dadurch, dass zwei Faltenpunkte zusammenfallen, wenn eine Falte mit ihren zwei Faltenpunkten bei Temperaturänderung immer kleiner wird und endlich verschwindet, so

dass bei weiterer Temperaturänderung in derselben Richtung die $\zeta$-Fläche in jedem Punkt nach unten konvex-konvex wird. Dieser Fall tritt auf im System: Wasser—Phenol—Aceton.

b. Der Faltenpunkt verschwindet durch, dass bei Temperaturänderung zwei Faltenpunkte von zwei erst voneinander getrennten Falten zusammenfallen, so dass bei Temperaturänderung in derselben Richtung die beiden ersten getrennten Falten zu einer einzigen zusammenfliessen. Diesen Fall fand ich sehr wahrscheinlich im System: Wasser—Alkohol—Bernsteinsäurenitril.

Was die Anderung der Lage der Binodalkurve bei Temperaturänderung anbetrifft, kann man zwei Fälle unterscheiden[1]):

1. Bei Temperaturänderung werden die verschiedenen Binodalkurven einander umkreisen.

2. Bei Temperaturänderung werden die verschiedenen Binodalkurven einander schneiden.

Im ersten Fall giebt es noch zwei Möglichkeiten, welche schon experimentell gefunden sind.

a. Die Binodalkurven höherer Temperatur liegen innerhalb derjenigen niedriger Temperatur. Bei Temperaturerhöhung verringert sich also das heterogene Gebiet, Dieser Fall tritt auf in dem hiervor betrachteten System: Wasser—Phenol—Aceton.

b. Die Binodalkurven niedriger Temperatur liegen innerhalb derjenigen höherer Temperatur. Bei Temperaturerhöhung breitet das heterogene Gebiet sich also aus. Herr Meerburg fand in unserem Laboratorium ein Beispiel dieser Art im System: Wasser—Alkohol—Triäthylamin.

Im zweiten Fall hat man eine Verschiebung des heterogenen Gebietes; Herr de Bruyn fand dieses in unserem Laboratorium im System: Wasser—Alkohol—$Na_2SO_4$.

Betrachten wir jetzt die Kurven der Maximaltemperaturen. Wenn wir die Temperatur als Funktion der Zusammensetzung einer binären Lösung $A$—$B$ betrachten, so sind drei Hauptfälle zu unterscheiden, in den Figg. 12, 13 und 14 angegeben.

1. Die Kurve der Maximaltemperaturen geht von $a$ nach $b$ ohne Maximum oder Minimum, Fig. 12.

2. Die Kurve hat ein Maximum, Fig. 13.

3. Die Kurve hat ein Minimum, Fig. 14.

---

[1]) Für eine thermodynamische Betrachtung siehe: J. D. van der Waals, königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam 1897, 209.

Diese drei Fälle habe ich jetzt auch experimentell gefunden. Der erste tritt auf z. B. im System: Wasser—Phenol—Anilin, wenn man als binäres System Phenol—Anilin nimmt. Den zweiten Fall fand ich, wie hiervor besprochen, im System Wasser—Phenol—Aceton; wie aus Fig. 5 zu sehen, ist von dem Teil *Mb* jedoch nur ein Teil bestimmt. Der dritte Fall tritt sehr wahrscheinlich im System: Wasser—Alkohol—Bernsteinsäurenitril auf. Die beiden Teile *am* und *mb* sind bis in der Nähe von *m* bestimmt worden; der Punkt *m* könnte experimentell nicht mehr gefunden werden, da durch den Auftritt fester Phasen die beiden flüssigen Schichten nur noch in weniger stabilem Gleichgewicht waren.

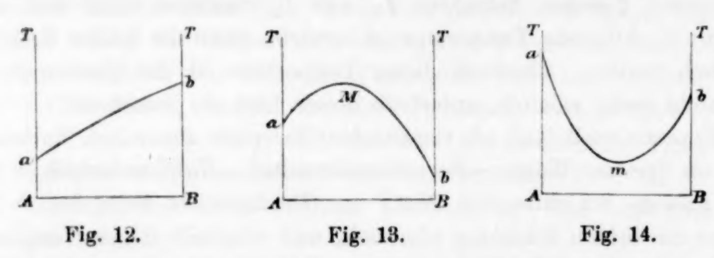



Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

In allen den vorigen Gleichgewichten verschwindet, in so weit experimentell gefunden, die Falte der $\zeta$-Fläche bei Temperaturerhöhung; bei Temperaturerniedrigung breitet die Falte sich weiter aus.

Es giebt jedoch auch noch einen anderen Fall, nämlich, dass bei Temperaturerniedrigung die Falte verschwindet und bei Temperaturerhöhung sich also ausbreitet. Dieser Fall wird in einer folgenden Abhandlung durch Herrn Meerburg besprochen werden, welcher sie fand in den Systemen: Wasser—Triäthylamin—Alkohol und Wasser—Triäthylamin—Äther.

Betrachten wir jetzt das Auftreten der festen Phasen; in meinen vorigen theoretischen Betrachtungen [1]) habe ich viele Isothermenformen abgeleitet; die meisten dieser und noch viele andere sind jetzt experimentell gefunden. Für eine genauere Betrachtung dieser Isothermen, weise ich auf meine früheren experimentellen Arbeiten zurück. Allein die Quadrupelkurve mit den Phasen: $L_1 + L_2 + F + V$, also mit zwei flüssigen Phasen $L_1$ und $L_2$, mit der festen Phase $F$ und mit der Dampfphase $V$, will ich noch weiter besprechen.

Wie theoretisch gezeigt wurde, kann in dieser Quadrupelkurve eine Maximumtemperatur auftreten. Dies ist, wenn wir die Dampfphase vernachlässigen, der Fall, wenn die beiden flüssigen Schichten und die feste

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 93. 515 (1897); **25**, 305 (1898).

Phase $F$ eine solche Zusammensetzung haben, dass eine dieser aus den beiden anderen zusammengesetzt werden kann.

Experimentell fand ich diesen Fall im System: Wasser—Phenol—Anilin; die feste Phase, mit den beiden flüssigen Schichten im Gleichgewicht, war die Verbindung von Phenol mit Anilin.

Ausserhalb einer Maximum- oder Minimumtemperatur kann in der Quadrupelkurve $L_1 + L_2 + E + V$ auch noch eine kritische Temperatur auftreten. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Quadrupelkurve hat eine obere kritische Temperatur. Es ist dies der Fall, wenn bei Temperaturerhöhung die Zusammensetzungen der beiden flüssigen Schichten $L_1$ und $L_2$ einander mehr und mehr nähern; die kritische Temperatur ist erreicht, wenn die beiden Schichten identisch werden. Oberhalb dieser Temperatur ist die Quadrupelkurve also nicht mehr möglich, unterhalb dieser tritt sie jedoch auf.

Experimentell fand ich verschiedene Beispiele dieser Art. So können z. B. im System: Wasser—Bernsteinsäurenitril—$NaCl$ unterhalb $\pm 145^0$ zwei flüssige Schichten mit $NaCl$ im Gleichgewicht sein; bei $\pm 145^0$ werden die beiden Schichten identisch, und oberhalb dieser Temperatur ist dies Gleichgewicht verschwunden. Die Quadrupelkurve $L_1 + L_2 + NaCl +$ Dampf erreicht also bei $\pm 145^0$ ihre kritische Temperatur.

2. Die Quadrupelkurve hat eine untere kritische Temperatur. Es ist dies der Fall, wenn bei Temperaturerniedrigung die beiden flüssigen Schichten, welche mit einer festen Phase und Dampf im Gleichgewicht sind, identisch werden, so dass unterhalb der kritischen Temperatur die Quadrupelkurve verschwindet.

Experimentell fand ich diesen Fall im System: Wasser—Alkohol—Bernsteinsäurenitril. Es giebt in diesem System zwei Quadrupelkurven: $L_1 + L_2 +$ Bernsteinsäurenitril $+$ Dampf. Der Unterschied beider einander ähnlichen Systeme besteht nur darin, dass in dem einen System die beiden flüssigen Schichten mehr Wasser, im anderen jedoch mehr Alkohol enthalten. Beide Systeme verschwinden bei Abkühlung; das eine ist nur oberhalb $\pm 5{\cdot}5^0$, das andere nur oberhalb $\pm 4{\cdot}5^0$ möglich.

Zwei andere Beispiele dieser Art hat Herr de Bruyn in unserem Laboratorium gefunden. So fand er, dass im System: $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Äthylalkohol nur zwei flüssige Schichten neben festem Salz oberhalb $\pm 8^0$ möglich sind, da bei dieser Temperatur die beiden Schichten identisch werden. Das andere Beispiel fand er im System: Wasser—Methylalkohol—$K_2CO_3$; die untere kritische Temperatur ist hier $\pm -35^0$.

Wenn man die möglichen Quadrupelkurven betrachtet und jedesmal

als eine der Phasen die Dampfphase nimmt, so hat man die folgenden Fälle zu unterscheiden:

1. $L_1 + F_1 + F_2 +$ Dampf,
2. $L_1 + L_2 + F_1 +$ Dampf,
3. $L_1 + L_2 + L_3 +$ Dampf.

Also Quadrupelkurven mit einer, zwei und drei flüssigen Schichten.

Beispiele des ersten Falles sind früher schon öfters besprochen; einige der von mir bestimmten Beispiele des zweiten Falles habe ich hiervor besprochen; nehmen wir jetzt also den dritten Fall.

Ein Beispiel dieser Art fand ich im System: Wasser—Äther—Bernsteinsäurenitril; oberhalb + 1·5° kann man nämlich drei flüssige Schichten erhalten, welche bei Temperaturerhöhung ihre Zusammensetzung ändern. Es kann auch hier eine kritische Temperatur auftreten, nämlich, wenn zwei der Schichten identisch werden. In diesem System fand ich eine kritische Temperatur von + 56°, also eine obere kritische Temperatur. Das Dreischichtensystem besteht also nur unterhalb 56°; bei 56° werden zwei Schichten identisch, und oberhalb 56° sind nur noch zwei Schichten möglich.

Betrachten wir jetzt die Quintupelpunkte; die bis jetzt experimentell gefundenen Fälle sind:

1. $L_1 + F_1 + F_2 + F_3 +$ Dampf,
2. $L_1 + L_2 + F_1 + F_2 +$ Dampf,
3. $L_1 + L_2 + L_3 + F_1 +$ Dampf;

also Quintupelpunkte mit einer, zwei oder drei flüssigen Schichten. Beispiele der ersten Art sind früher schon viele gefunden und besprochen. Betrachten wir jetzt die Quintupelpunkte mit zwei flüssigen Schichten welche ich in verschiedenen Systemen fand. Nehmen wir erst den Fall dass die beiden festen Phasen $F_1$ und $F_2$ Komponenten sind. Man kann dann, wenn man die Dampfphase bei der Reaktion ausser Betrachtung lässt, zwei Fälle unterscheiden, nämlich:

1. $F_1 + L_1 \rightleftarrows F_2 + L_2$,
2. $F_1 + F_2 + L_1 \rightleftarrows L_2$.

Betrachten wir erst den ersten Fall. Ein Beispiel fand ich unter mehreren im System: Wasser—Bernsteinsäurenitril—$NaCl$. Bei + 29° tritt da nämlich ein Quintupelpunkt auf mit den Phasen: $L_1 + L_2 +$ $NaCl$ + Bernsteinsäurenitril + Dampf. Die Reaktion bei Wärmezufuhr ist: $L_1$ + Bernsteinsäurenitril $\rightarrow L_2 + NaCl$.

Es löst sich also bei Wärmezufuhr Bernsteinsäurenitril in eine der flüssigen Schichten, welche dadurch unter Absetzung von $NaCl$ in der anderen flüssigen Schicht übergeht.

Beispiele des zweiten Falles fand ich unter mehreren im System: Wasser—Äther—Bernsteinsäurenitril. Bei $-4.5^0$ hat man ein Quintupelpunkt mit den Phasen: Eis + Bernsteinsäurenitril + $L_1$ + $L_2$ + Dampf. Die Reaktion bei Wärmezufuhr ist:

$$\text{Eis} + \text{Bernsteinsäurenitril} + L_1 \rightarrow L_2.$$

Es lösen sich also jetzt bei Wärmezufuhr zwei feste Phasen in einer der flüssigen Schichten, welche dadurch in die andere Schicht übergeht.

In den beiden vorigen Fällen haben wir vorausgesetzt, dass die beiden festen Phasen Komponenten waren; es können jedoch auch binäre oder ternäre feste Phasen dabei auftreten. Ein Beispiel mit einer ternären festen Phase habe ich noch nicht gefunden; zwei Beispiele mit einer binären Phase fand ich jedoch im System: Wasser—Phenol—Anilin.

Betrachten wir jetzt den dritten Fall, nämlich die Quintupelpunkte mit drei flüssigen Schichten. Nur ein Beispiel habe ich bis jetzt gefunden, nämlich im System: Wasser—Äther—Bernsteinsäurenitril. Bei $+1.5^0$ tritt nämlich ein Quintupelpunkt mit den Phasen: $L_1 + L_2 + L_3$ + Bernsteinsäurenitril + Dampf auf, und die Reaktion bei Wärmezufuhr ist:

$$L_1 + L_2 + \text{Bernsteinsäurenitril} \rightarrow L_3.$$

Es werden also bei Wärmezufuhr zwei der Schichten unter Lösung von Bernsteinsäurenitril in die dritte Schicht umgewandelt.

Aus den im vorigen mitgeteilten Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen folgt also eine Bestätigung der Theorie der $\zeta$-Fläche. Die in meinen vorigen theoretischen Abhandlungen mitgeteilten Ableitungen betreffen nur noch den Teil der $\zeta$-Fläche, der die thermodynamischen Potentiale der ternären Gemenge im flüssigen Zustande angiebt. In folgenden experimentellen und theoretischen Abhandlungen werde ich auch denjenigen Teil der $\zeta$-Fläche betrachten, welcher auf die Dampfphase Beziehung hat, und die Theorie also weiter ausdehnen auf das Auftreten der Dampfphase in Systemen ternärer Gemenge, wobei zwei oder drei flüssige Schichten auftreten können.

Leiden, Anorgan. chem. Laboratorium, Januar 1900.

# Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren[1].

Von

**Julius Petersen.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

## I.

## Die Ausführung der Elektrolyse.

Die Elektrolyse wurde im allgemeinen in einem grossen Reagensglase (Inhalt ca. 100 ccm) ausgeführt. Dieses wird mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren, unten zugeschmolzen, zwei Platindrähte führen, die unten zwei gleich grosse Platinelektroden tragen, deren Grösse ca. 8 qcm ist. Im Pfropfen finden sich noch, wenn die Gasarten für Gasanalyse aufgesammelt werden sollen, drei Durchbohrungen, von denen die eine zu einem Thermometer benutzt wird, die zwei anderen zu zwei Glasröhren. Durch die eine dieser Röhren wird der Raum zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und dem Kautschukpfropfen so wie auch die andere Röhre mit reiner, sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt. Als Elektrizitätsquelle ist die städtische Elektrizität benutzt worden.

Die Aufstellung, wie sie bei der Aufsammlung der Gasarten zur Gasanalyse benutzt wird, geht aus Fig. 1 hervor.

Bei allen den Elektrolysen, die für die qualitativen Untersuchungen der durch die Elektrolyse entstandenen Verbindungen ausgeführt wurden, wurde ein Strom von ca. $^1/_2$ Ampère angewandt.

In der Regel ist die Elektrolyse bei ca. 0° ausgeführt worden, welche Temperatur leicht selbst längere Zeit hindurch gehalten wird, wenn das Dekompositionsgefäss in einem grossen Zylinderglas angebracht ist, das wieder in einem irdenen Krug steht. Der Raum zwischen diesem letzten und dem Zylinderglas wird mit dicht gepacktem Twist

---

[1] Auszug aus: „Electrolyse des sels alcalins d'acides organiques I" (Oversigt over det kgl. dansk. Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1897, 397) und: „Elektrolyse af organiske Syrers Alkalisalte II" (Dissertation für den Doktorgrad, Kjöbenhavn 1899).

ausgefüllt, und im Zylinderglase wird in kleine Stücke gehauenes Eis, Wasser und ein wenig Salz angebracht.

Endlich sind die Versuche wo möglich immer mit schwach sauren Lösungen des Kaliumsalzes der betreffenden Säure ausgeführt worden. Während man nämlich die Lösung unter langwieriger Elektrolyse zufolge der Natur der Sache weder neutral, noch schwach alkalisch halten kann, kann man sie dagegen schwach sauer halten, wenn man nur mit passenden Zwischenräumen ein wenig freie Säure zusetzt. Hierdurch wird erreicht, dass die Versuchsbedingungen in allem wesentlichen dieselben sind nach dem Verlauf von einer Stunde und nach dem von mehreren Stunden.

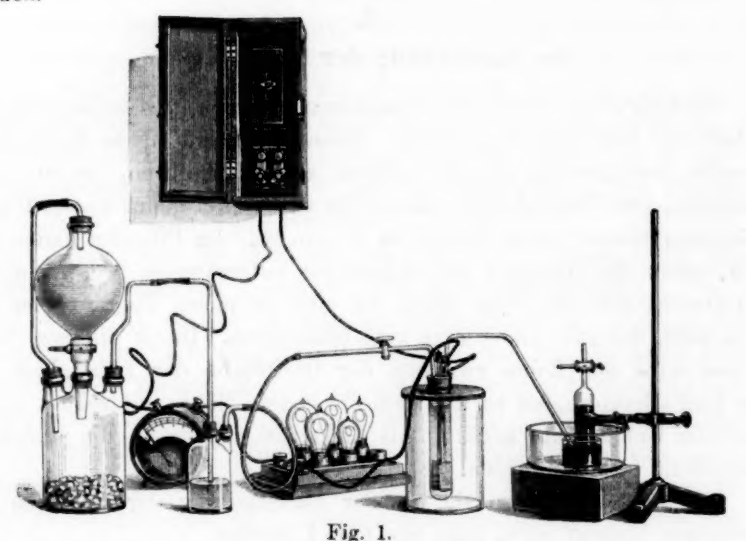


Fig. 1.

Bei mehr speziellen Versuchen habe ich besondere Apparate benutzt, wie es Fig. 2 und 3 zeigen.

Fig. 2 zeigt ein Dekompositionsgefäss, welches benutzt wird, wenn die Elektrolyse unter solchen Umständen ausgeführt gewünscht wird, dass die Elektroden und die entsprechenden Lösungen jede für sich gehalten werden.

Fig. 3 zeigt ein anderes, welches zu solchen Versuchen benutzt wird, wo die gegenseitige Entfernung der Elektroden sehr verändert werden soll.

**Luftanalyse.**

Die Gasanalysen sind vermittelst eines stark modifizierten Pettersonschen Apparates (Fig. 4) ausgeführt.

Der Apparat[1]) besteht im wesentlichsten aus der Messröhre *b* (in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt) und den vier Absorptionsbehältern *A*, *B*, *C* und *D* (*D* ist in der Figur ausgelassen). Diese Behälter werden in den Schleifen (*o*) teils von den Schrauben (*n*), teils von den Spiralen (*s*) festgehalten.

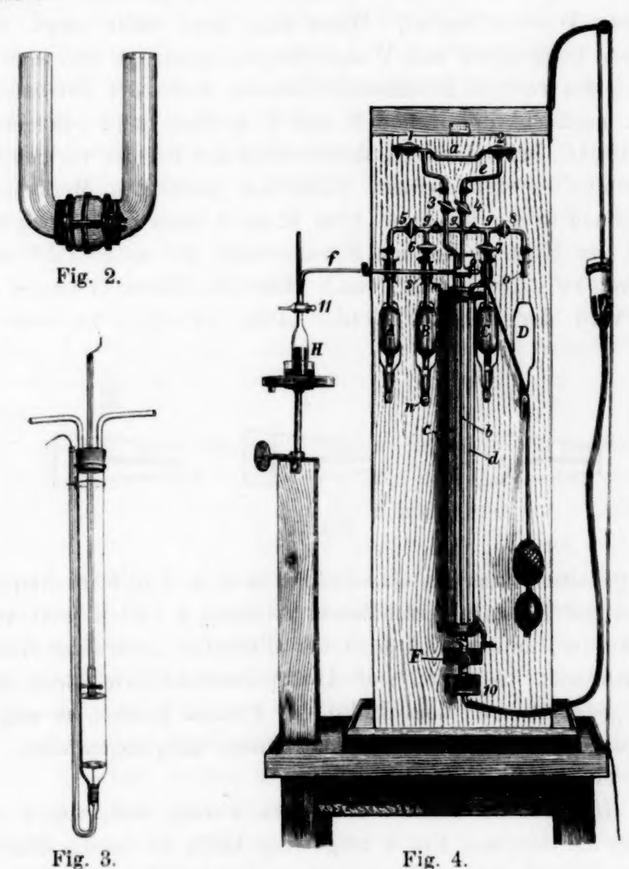



Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5 zeigt die drei Stellungen, die der Hahn 9 einnehmen kann.

In der Röhre *b* wird der Rauminhalt der Luft, der sich zu einer gegebenen Zeit im Apparate befindet, mittels Fernrohrablesung gemessen, wodurch sichere Ablesungen mit der Genauigkeit von $^1/_{100}$ ccm

[1]) Dieser Apparat, welcher nach beendigtem Gebrauch in die Apparatsammlung des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Lehranstalt übergeht, ist nebst einzelnen teueren Präparaten mit Unterstützung des Carlsbergerfonds angeschafft worden.

möglich sind. Um nun zu jeder Zeit den Rauminhalt unabhängig von den Variationen des Druckes und der Temperatur ablesen zu können, ist der Behälter *c* angebracht, dessen Boden mit ein wenig Wasser bedeckt wird. Die Röhre *c* ist dann immer mit Wasserdämpfen gesättigt, deren Spannung sich nach der Temperatur des im äusseren Behälter *d* befindlichen Wassers richtet. Wenn man dann dafür sorgt, dass das untersuchte Gasgemisch mit Wasserdämpfen gesättigt ist, wird man zu jeder Zeit den rechten Rauminhalt ablesen, wenn der Öltropfen in der Röhre *a*, nachdem die Hähne 3 und 4 geöffnet sind (der Hahn 9 in der Stellung II), bei demselben Merkzeichen wie bei der vorigen Ablesung des Rauminhaltes steht, einem willkürlich gewählten Merkzeichen auf der Einteilung in der Röhre *a*. (Der Hahn 1 muss natürlich geschlossen sein, und der Hahn 2, der ein Schwanzhahn ist, so gedreht sein, dass Verbindung zwischen *a* und *e* ist.) Ehe die Hähne 3 und 4 geöffnet werden, wird der Behälter *E* (der Hahn 10 offen) in einer solchen

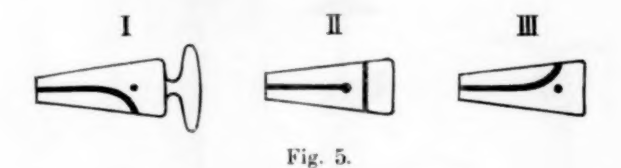



Fig. 5.

Stellung gehalten, dass das Quecksilber in *E* und in *b* im Niveau steht; dann wird der Hahn 10 geschlossen, während 3 und 4 jetzt vorsichtig geöffnet werden, und endlich wird der Öltropfen mittels der Schraube *F* genau eingestellt. Auf den vier Absorptionsbehältern findet sich, wie bei *B* angedeutet, auf dem Halse ein kleines Zeichen *m* angebracht, bis zu dem die Absorptionsflüssigkeit immer aufgesogen wird, ehe die Ablesung vorgenommen werden kann.

Das Gasgemisch, welches analysiert werden soll, findet sich im Rezipienten *H*, der, wie Fig. 4 zeigt (der Hahn 11 in der Stellung III, Fig. 5), angebracht wird. *E* wird gehoben, der Hahn 10 geöffnet und 9 in die Stellung I gedreht. Hierdurch wird nun das Quecksilber *b* und *f* vollständig füllen und darauf durch den Hahn 11 hinauslaufen. Jetzt wird 10 geschlossen und 11 in eine Zwischenstellung gedreht, dann wird *E* gesenkt und 11 in die Stellung II gedreht. Wird darauf der Hahn 10 vorsichtig geöffnet, kann man eine passende Menge des Gasgemisches in *b* einsaugen. Ist dies geschehen, wird 10 geschlossen und 9 in die Stellung II gedreht. Die Analyse kann dann angefangen werden, vorausgesetzt dass der Raum *g* und die Räume über *m* in *A*, *B*, *C* und *D*

mit einer unschädlichen Gasart, im allgemeinen atmosphärischem Stickstoffe, gefüllt sind. Dieser Raum muss deshalb vor jeder Analyse mit atmosphärischem Stickstoffe gefüllt werden, was auf folgende Weise ausgeführt wird: Man saugt z. B. 20 ccm atmosphärische Luft in die Messröhre, die, wenn man nun wiederholt die Luft (durch Heben und Senken von *E*) in den Sauerstoffabsorptionsbehälter und wieder zurück treibt, von Sauerstoff befreit wird. Die sauerstofffreie Luft wird darauf nach und nach in die anderen Behälter getrieben, um den Sauerstoff auszutreiben, der z. B. zwischen *m* und dem Hahne 6 steht. Der Sauerstoff wird wieder vollständig absorbiert, und die frühere Operation wird noch einmal wiederholt. Dann wird ein wenig Stickstoff durch die Hähne 4 und 2 hinausgepresst, *E* wird in das Niveau mit dem Quecksilber in *b* gehoben, der Hahn 10 wird geschlossen, 3 und 4 werden geöffnet, und mittels der Schraube *F* wird der Öltropfen in *a* auf den Nullpunkt eingestellt. Jetzt werden 3 und 4 geschlossen, während 9 in die Stellung I gedreht wird, und das überschüssige Quecksilber wird durch *f* hinausgetrieben. Der Apparat ist dann für die Analyse brauchbar.

Wir nehmen an, dass ein Gasgemisch von der Elektrolyse des Kaliumpropionats vorliegt, z. B. die später mitgeteilte Analyse von der Elektrolyse einer 20 % Lösung mit der Stromstärke von 1 Ampère und der Spannung von 11 Volt. Da die Elektrolyse in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt ist, muss sowohl die davon mitgerissene als die durch die Elektrolyse entwickelte Kohlensäure erst absorbiert werden, ehe die eigentliche Luftanalyse anfangen kann. Das Gasgemisch welches von *H* in *b* herübergesaugt ist, wird deshalb wiederholt (ohne voraus gemessen zu sein) in z. B. *C* getrieben, das mit einer 10 % Lösung von Kaliumhydroxyd gefüllt ist. Zwischen 10 und 20 Schwenkungen hin und her werden dann bewirken, dass alle Kohlensäure absorbiert wird (wovon man sich hier wie in ähnlichem Fall von zwe auf einander folgenden Messungen überzeugt, zwischen denen man z. B. fünfmal das Gasgemisch hat hin und her passieren lassen), und jetzt wird, wie oben beschrieben, der Öltropfen in *a* auf den Nullpunkt eingestellt, wonach Ablesung stattfindet, indem der Rauminhalt, wie früher bemerkt, mit zwei Dezimalen abgelesen wird. Im angeführten Beispiel wurde abgelesen: 21·45. Das Gasgemisch wird darauf in *A* (mit rauchender Schwefelsäure gefüllt) getrieben, um das Äthylen zu absorbieren, indem es hin und her getrieben wird, bis alles absorbiert ist. Ist dieses aber geschehen, soll es doch jetzt nicht wieder abgelesen werden, da etwas Äthylen bei der erst ausgeführten Kohlensäureabsorp-

tion in $C$ stehen geblieben ist. Man muss deshalb, um dieses Äthylen mitzunehmen, das Gasgemisch darüber und dann wieder in $A$ zu vollständiger Absorption des Äthylens treiben. Dieses wird am besten noch einmal wiederholt, da es der späteren Butanbestimmung wegen von äusserster Wichtigkeit ist, dass die ganze Äthylenmenge absorbiert wird. Ist das Äthylen absorbiert, wird das Gasgemisch in $C$ getrieben, um von den Schwefelsäuredämpfen befreit zu werden und die nötige Feuchtigkeit wieder aufzunehmen. Ist endlich auch dieses geschehen, wird das Gasgemisch in $b$ herübergezogen und auf gewöhnliche Weise gemessen. Ablesung: 12·90. Die Äthylenmenge ist dann 21·45 ÷ 12·90 = 8·55 oder 39·85 %, indem die letzte Dezimale nur als 0 oder 5 angegeben wird.

Die Sauerstoffabsorption wird darauf auf analoge Weise in $B$ vorgenommen, das mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit gefüllt ist. (180 g saures Natriumsulfit werden bei gewöhnlicher Temperatur in 1 Liter wässeriger Lösung von schwefliger Säure gelöst. Von dieser Lösung werden ca. 100 ccm genommen, die in einem verschlossenen Glas mit feinen Zinkspänen circa 15 Minuten geschüttelt sind. Die Lösung ist dann zur Sauerstoffabsorption vorzüglich geeignet; sie kann sich denselben Tag halten, muss aber den nächsten erneuert werden.) Ablesung 12·82. Die Sauerstoffmenge ist also 12·90 ÷ 12·82 = 0·08 oder 0·35 %.

Das zurückbleibende Gasgemisch besteht jetzt aus Wasserstoff und Butan samt dem Stickstoff, der ursprünglich in den Apparat gefüllt wurde. Man treibt dann ca. 6 ccm in $C$ hinüber, darauf wird der Hahn 9 in die Stellung I gedreht, und der Rest wird aus dem Apparate getrieben. Von einem besonderen Rezipienten wird dann ca. 20 ccm Sauerstoff in $b$ auf gewöhnliche Weise genommen, der Sauerstoff und das Gasgemisch in $C$ wird gemischt und darauf gemessen. Ablesung 27·33. Nun wird das Gemisch wieder nach $C$ hinübergetrieben, und man lässt das Quecksilber ein wenig über den Hahn 9 mitfolgen, der dann in die Stellung I gedreht wird. Der Explosionsrezipient, der von den anderen nur dadurch abweicht, dass er grösser und mit eingeschmolzenen Platinelektroden wie in einem Eudiometerrohre versehen ist, wird jetzt an Stelle von II (Fig. 4) angebracht, dann werden durch ähnliche Operationen wie früher die Röhren erst ganz mit Quecksilber gefüllt, und darauf wird das Gasgemisch in den Rezipienten getrieben. Dieser wird jetzt gegen ein auf dem Boden des äusseren Behälters angebrachtes Stück Kautschuk gut festgespannt, worauf die Explosion ausgeführt und der Rezipient wieder losgespannt wird. Nachdem die Gasgemische nach

$b$ übergesogen sind, wird die Messung vorgenommen. Ablesung: 17·54; also Verminderung des Rauminhaltes: 27·33 ÷ 17·54 = 9·79. Endlich wird durch Absorption in $C$ die durch die Explosion gebildete Kohlensäuremenge auf gewöhnliche Weise bestimmt. Ablesung: 17·26, also 17·54 ÷ 17·26 = 0·28.

Bezeichnet nun $x$ den Rauminhalt des Butans im Gemische und $y$ den des Wasserstoffes, so wird die Explosion in folgender Gleichung ausgedrückt:

$$xC_4H_{10} + \frac{13}{2}xO_2 + yH_2 + \frac{y}{2}O_2 = 4xCO_2 + aq\,.$$

Die Verminderung des Rauminhaltes ist also:

$$x + \frac{13}{2}x + y + \frac{y}{2} \div 4x = \frac{7}{2}x + \frac{3}{2}y\,.$$

Die durch die Explosion gebildete Kohlensäuremenge ist gleich $4x$; man hat dann zur Bestimmung von $x$ und $y$ im vorliegenden Beispiel:

$$\frac{7}{2}x + \frac{3}{2}y = 9{\cdot}79,$$

$$4x = 0{\cdot}28;$$

woraus: $x = 0{\cdot}07$ und $y = 6{\cdot}3633$.

Da nun Sauerstoff und Äthylen im ganzen 40·20 % ausmachen, werden die Prozente von Butan und Wasserstoff, respektiv $p_x$ und $p_y$, aus folgenden Gleichungen gefunden:

$$\frac{p_x}{0{\cdot}07} = \frac{p_y}{6{\cdot}3633} = \frac{59{\cdot}80}{6{\cdot}4333}\,,$$

$$p_x = 0{\cdot}65\,\%,$$

$$p_y = 59{\cdot}15\,\%.$$

Diese indirekte Bestimmungsweise ist hier wie bei ähnlichen Fällen notwendig, da der Apparat eine direkte nicht erlaubt.

In dem hier angeführten Beispiel der Gasanalyse werden nur die drei Absorptionsbehälter benutzt, der Apparat erlaubt aber noch die Benutzung einer vierten Absorptionsflüssigkeit, z. B. Kupferchlorür in Salzsäure zur Bestimmung des Kohlenoxyds.

Abgesehen von der Beschwerde bei der indirekten Bestimmung des Gemisches von Paraffinen und Wasserstoff arbeitet der Apparat vorzüglich und namentlich, wo es direkte Absorptionsbestimmungen gilt, ausserordentlich genau und schnell.

Der Sauerstoff, der zu den Explosionen benutzt wird, wird auf einem besonderen, kleinen Gasometer über Quecksilber aufbewahrt. Von hier wird dann zu jeder Analyse die nötige Sauerstoffmenge in einen gewöhnlichen Rezipienten übergetrieben.

Bei der Konstruktion der Apparate, die in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt sind, wie bei der Verfertigung der vielen verschiedenen Elektroden, die ich benutzt habe, hat Herr cand. polyt. C. V. Schou mir vorzügliche Hilfe geleistet, weshalb ich ihm hier meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Ich werde nunmehr zur Beschreibung der Versuche und deren Resultate übergehen.

## Die fetten Säuren.

### Ameisensäure.

(1) Bourgoin, Annales de chim. et de phys. (4) **14**, 157 (1868).
(2) Renard, Jahresbericht über die Fortschr. d. Ch. 1879, 482.
(3) N. A. Bunge, Chem. Centralbl. 1881, 104.
(4) H. Jahn, Ann. d. Phys. u. Ch. (N. F.) **37**, 408 (1889).

Bei der Elektrolyse der ameisensauren Salze werden Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff in wechselnden Mengen entwickelt. Jahn hat als Ausdruck der stattfindenden Prozesse folgende Gleichungen aufgestellt:

$$\text{I.}\quad 2HCOOH = 2HCOO + H_2.$$
$$\text{II.}\quad 2HCOO + H_2O = 2HCOOH + O.$$
$$\text{III.}\quad 2HCOO = H_2 + 2CO_2.$$
$$\text{IV.}\quad 2HCOOH + O_2 = 2H_2O + 2CO_2.$$

Da nun nach Bunges Untersuchungen kein Wasserstoff am positiven Pole entwickelt wird, scheint der Prozess III nicht stattzufinden. Jahn nimmt dann an, dass die Elektrolyse durch I, II und IV ausgedrückt werden kann. Jedenfalls wird die ganze Wasserstoffmenge so viel grösser als die entwickelte Kohlensäuremenge sein, als durch das Doppelte der entwickelten Sauerstoffmenge angegeben wird. Dieses wurde von Jahn experimentell festgestellt.

Um den Einfluss der Konzentration und der Stromstärke zu sehen, habe ich eine Reihe Gasanalysen von den durch Elektrolyse ameisensauren Natriums entwickelten Gasarten vorgenommen.

Tabelle 1.

| | 25 % | | | 15 % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur ° C. | + 1/2 — + 1 | ÷ 1/2 — + 1/2 | ÷ 1 1/2 — + 2 1/2 | ÷ 2 — ÷ 1 | ÷ 2 — + 1 | ÷ 1 1/2 — + 2 1/2 |
| Ampère | 0·50 | 2·25 | 5·40 | 0·50 | 2·30 | 5·40 |
| Sauerstoff | 0·40 | 0·35 | 0·40 | 1·95 | 1·65 | 1·25 |
| Wasserstoff | 99·60 | 99·65 | 99·60 | 98·05 | 98·35 | 98·75 |
| Kohlensäure | 98·80 | 98·95 | 98·80 | 94·15 | 95·05 | 96·25 |

Tabelle 2.

| Temperatur °C. | 5 % | | | 2 % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 — + 1/2 | ÷ 1 — + 3 | 0 — + 7 | ÷ 1 — ÷ 1/2 | ÷ 1 1/2 — + 5 | 0 — + 12 |
| Ampère | 0·50 | 2·25 | 5·25 | 0·50 | 2·10 | 4·50 |
| Sauerstoff | 9·55 | 10·05 | 11·05 | 17·40 | 19·75 | 21·60 |
| Wasserstoff | 90·45 | 89·95 | 88·95 | 82·60 | 80·25 | 78·40 |
| Kohlensäure | 71·35 | 69·85 | 66·85 | 47·80 | 40·75 | 35·20 |

Tabelle 3.

| % Salz in Lösung | ca. 0·5 Amp.; ca. 0° C. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 25 | 15 | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·40 | 1·95 | 9·55 | 17·40 |
| Wasserstoff | 99·60 | 98·05 | 90·45 | 82·60 |
| Kohlensäure | 98·80 | 94·15 | 71·35 | 47·80 |

Tabelle 4.

| % Salz in Lösung | ca. 2·25 Amp.; ca. 0° C. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 25 | 15 | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·35 | 1·65 | 10·05 | 19·75 |
| Wasserstoff | 99·65 | 98·35 | 89·95 | 80·25 |
| Kohlensäure | 98·95 | 95·05 | 69·85 | 40·75 |

Tabelle 5.

| % Salz in Lösung | ca. 5 Amp.; ca. 0° C. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 25 | 15 | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·40 | 1·25 | 11·05 | 21·60 |
| Wasserstoff | 99·60 | 98·75 | 88·95 | 78·40 |
| Kohlensäure | 98·80 | 96·25 | 66·85 | 35·20 |

Die zwei Temperaturangaben in Tab. 2 und Tab. 3 zeigen die Anfangs- und die Schlusstemperatur der Elektrolyse.

Sauerstoff und Wasserstoff sind direkt bestimmt in den kohlensäurefreien Luftgemischen und werden deshalb als Prozente derselben angegeben, während die Kohlensäure im Verhältnis dazu nach den Gleichungen I, II und IV berechnet ist.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen den Einfluss der Stromstärke. Dieser ist durchgehends gering, namentlich bei den starken Lösungen; in betreff der schwachen ist er recht sichtlich und geht unbedingt in der Richtung, dass der Prozess IV mit steigender Stromstärke abnimmt.

## Essigsäure.

(1) Kolbe, Lieb. Ann. **69,** 279 (1849).
(2) Bourgoin, Ann. de chim. et de phys. (4) **14,** 157 (1868).
(3) G. E. Moore, Ber. der d. ch. Ges. **4,** 1519 (1871).
(4) Kolbe und Kempf, Journ. f. prakt. Ch. (2) **4,** 46 (1871).
(5) Renard, Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1879, 482.
(6) Habermann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **81,** 747 (1880).
(7) Habermann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **94,** 533 (1886).
(8) Lassar Cohn, Ann. der Chem., **251,** 335 (1889).
(9) H. Jahn, Ann. d. Pharm. u. Chem. (N. F.) **37,** 420 (1889).
(10) T. S. Murray, Journ. of the Chem. Soc. **61,** 10 (1892).

Wie aus den obenstehenden Litteraturangaben hervorgeht, haben mehrere Forscher diese leicht zugängliche Säure der Elektrolyse unterworfen. Alle sind darüber einig, dass Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff, Äthan und Methylacetat gebildet werden. Kolbe und Kempf (4) geben an, dass zugleich ein wenig Äthylen gebildet wird, während Murray (10) dieses bestreitet.

Da die Arbeit von Murray auf eine ausgezeichnet treffende Weise den Einfluss zeigt, welchen sowohl die Konzentration und die Stromstärke als auch die Temperatur und noch andere Verhältnisse auf den Gang der Elektrolyse ausüben, habe ich nur ein paar Gasanalysen ausgeführt, als eine Art Kontrolle meiner eigenen Arbeit.

Tabelle 1.

| | 20 % Lösung von Kaliumacetat | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ampère | | 5·2 | 2·6 | 1·36 | 1·3 | 0·65 | 0·60 | 0·29 | 0·27 |
| Äthan : Wasserstoff : | Die Bestimmung von Murray | 0·81 | — | — | 0·74 | — | 0·69 | — | 0·63 |
| Äthan : Wasserstoff : | Die meinige: | — | 0·75 | 0·72 | — | 0·70 | — | 0·65 | — |

Wie diese Tabelle zeigt, passen meine Bestimmungen sehr gut in die Reihe Murrays.

Obgleich nun die Elektrolyse der Essigsäure so vollständig wie möglich beleuchtet scheint, finden sich doch wenigstens zwei schwache Punkte. Erstens ist nie ein vollständiger Beweis für die Bildung des Methylacetats geführt worden, und zweitens herrscht Uneinigkeit über die Bildung von Äthylen.

Bei meinen ersten Versuchen beabsichtigte ich nicht, das Methylacetat zu isolieren, suchte aber nur zu beweisen, dass Methylalkohol freigemacht wurde durch die Übersättigung der elektrolysierten Lösung

mit Kaliumhydroxyd und darauffolgende Destillation. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat (schwach sauer) wurde dann in 20 Stunden elektrolysiert, indem dann und wann ein wenig Eisessig zugesetzt wurde, um die Lösung stets schwach sauer zu halten. Die Stromstärke war hier, wie überall, wo es nicht anders angeführt wird, ca. $^1/_2$ Ampère. Nach beendigter Elektrolyse wurde $^1/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert, zum Destillat Kaliumhydroxyd gesetzt und nochmals destilliert. Dieses Destillat wurde nach Zusatz von 9 ccm absolutem Alkohol einige Stunden hingestellt; dann wurden 10 ccm abdestilliert. Nach der Methode von Alfr. Riche und Ch. Bardy[1]) wurden jetzt die Alkohole in Alkoholjodide übergeführt, mit Anilin behandelt und mit einer Mischung von Cuprinitrat, Kochsalz und Sand oxydiert, wonach Methylviolett durch Ausziehen mit Weingeist sehr deutlich nachgewiesen werden konnte. Ein Ester des Methylalkohols wird also durch die Elektrolyse gebildet, dass er aber Methylacetat ist, wird erst durch folgenden Versuch bewiesen. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat wurde der Elektrolyse 331 Stunden lang unterworfen, indem ca. jede dritte Stunde ein wenig Eisessig zugesetzt wurde, durchschnittlich ca. 1 ccm in der Stunde, und unter beständiger Abkühlung auf ca. 0°. Nach beendigter Elektrolyse wurde $^1/_3$ der Lösung abdestilliert. Zum Destillat wurde reichliches Kaliumkarbonat gesetzt, wodurch nach kurzer Zeit eine kleine Schicht sich oben ausschied. Diese wurde mittels eines kleinen Scheidetrichters isoliert, darauf entwässert und aufs neue destilliert. Die Destillation ging bei 57—65° vor. Methylacetat kocht bei 57·5°; wegen der kleinen Flüssigkeitsmenge aber, ca. 4 ccm, wurde ein wenig Chlorkalciumlösung in die Retorte mitgenommen, und der hohe Siedepunkt ist deshalb wahrscheinlich durch einen kleinen Gehalt von Wasser verursacht. Um das Produkt näher zu identifizieren, wurde die Hälfte mit alkoholischem Kaliumhydroxyd einige Zeit hingestellt, der Weingeist dann abdestilliert und der Methylalkohol darin wie früher nachgewiesen. Der alkalische Abdampfungsrest wurde darauf mit überschüssiger Phosphorsäure destilliert, und das Destillat wurde in einem Glas mit Wasser aufgenommen, in welchem Silberkarbonat aufgeschlämmt war. Nach einem kleinen Aufkochen wurde filtriert und in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockenheit eingedampft. Nach dem Trocknen (bei ca. 90°) wurde gewogen, dann geglüht und wieder gewogen.

0·1531 g Silbersalz gab 0·1009 g Silber, welches 65·9 % Silber entspricht. Nun enthält Silberacetat 64·5 % Silber, aber mit der ge-

[1]) Compt. rend. **80**, 1076 (1875).

ringen Menge Salzes, welches ausserdem wegen des etwas lange dauernden Eindampfens ein wenig dekomponiert (geschwärzt) war, war ein besseres Resultat kaum zu erwarten. Bei einem späteren Versuch von der Dauer 687 Stunden wurden ca. 10 ccm Methylacetat mit dem richtigen Siedepunkte isoliert.

Was ferner die Frage der Bildung des Athylens betrifft, so geben Kolbe und Kempf (4) im allgemeinen an, dass es gebildet wird, während Murray (10) schreibt, dass er keine Spur von Äthylenbromid bekam, wenn er die bei einer 12 Stunden langen Elektrolyse entwickelten Luftarten durch Brom leitete.

Bei der früher erwähnten Elektrolyse auf 331 Stunden leitete ich die Gase durch Brom und bekam dadurch ca. 3 ccm Äthylenbromid gebildet. Da nun diese geringe Menge Äthylenbromid vielleicht Äthan zuzuschreiben sein wäre, wurde der Versuch bei der ebenfalls früher erwähnten Elektrolyse auf 687 Stunden wiederholt, indem die Gase hier durch zwei nach einander folgenden Absorptionsflaschen mit Brom geleitet wurden. Hätte nun wirklich das Äthan die Bildung des Äthylenbromids bewirkt, würde sich Äthylenbromid in beiden bilden; hätte sie dagegen das Äthylen allein bewirkt, würde sich Bromäthylen nur in der ersten finden. Der Versuch gelang vollständig. Es war verhältnismässig reichliches Äthylenbromid in der ersten gebildet, dagegen gar nichts in der zweiten. Es wird also wirklich Äthylen in geringer Menge durch die Elektrolyse der Essigsäure gebildet.

Der Gang der Elektrolyse kann deshalb durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & 2\,CH_3COOH & = 2\,CH_3COO + H_2. \\ \text{II.} & 2\,CH_3COO + H_2O & = 2\,CH_3COOH + O. \\ \text{III.} & 2\,CH_3COO & = C_2H_6 + 2\,CO_2. \\ \text{IV.} & 2\,CH_3COO & = CH_3COOCH_3 + CO_2. \\ \text{V.} & 2\,CH_3COO + O & = C_2H_4 + H_2O + 2\,CO_2\,{}^{1)}. \end{array}$$

Im allgemeinen sind I. und III. dominierend; V. immer verschwindend.

## Propionsäure.

(1) H. Jahn, Annalen der Phys. u. Ch. (N. F.) **37**, 430 (1889).
(2) N. A. Bunge, Chem. Centralbl. **1**, 382 (1890).

Bei der Elektrolyse des Natriumpropionats fand Jahn, dass die entwickelten Gase, wie erwartet, aus Wasserstoff, Kohlensäure und

[1]) Rücksichtlich der Olefinbildung bei der Elektrolyse der fetten Säuren wird auf den Abschnitt: Theoretische Betrachtungen, verwiesen.

Butan bestanden, dass sie aber demnächst auch Äthylen enthielten, und zwar in solcher Menge, dass diese vollständig dominierend war im Vergleich mit der Butanmenge. Bei einer Elektrolyse (mit vier Bunsenschen Elementen, bei 0°) einer $33^1/_3$ %igen Lösung von Natriumpropionat, die mit Propionsäure angesäuert war, fand er nach der Absorption der Kohlensäure:

Wasserstoff: 62·43 %; Butan: 4·53 %; Äthylen: 33·03 %.

Bei einigen anderen Versuchen zeigt er, dass die Butanmenge mit wachsender Verdünnung abnimmt. Jahn giebt demnächst der Elektrolyse folgenden Ausdruck:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & 2C_2H_5COOH = 2C_2H_5COO + H_2. \\ \text{II.} & 2C_2H_5COO + H_2O = 2C_2H_5COOH + O. \\ \text{III.} & 2C_2H_5COOH + O = C_4H_{10} + 2CO_2 + H_2O. \\ \text{IV.} & C_2H_5COOH + O = C_2H_4 + CO_2 + H_2O. \\ \text{V.} & C_2H_5COOH + 7O = 3CO_2 + 3H_2O. \end{array}$$

Er versucht die Richtigkeit und die Vollständigkeit dieser Gleichungen dadurch zu beweisen, dass er die im gegebenen Fall entwickelte Kohlensäure berechnet und dann diese mit der durch Versuch gefundenen Kohlensäure vergleicht. Es zeigt sich dann, dass diese letzte immer etwas höher ist, als die berechnete. Jahn erwähnt dieses Verhältnis so: „Ich schreibe diese Abweichung einer kleinen Menge von Polyäthylenen zu, die in der Flüssigkeit verblieben, deren Menge jedoch zu gering war, um sicher nachgewiesen werden zu können.“ Die Erklärung ist aber ganz sicher in einem ganz anderen Umstand zu suchen, dem nämlich, dass hier, den Verhältnissen bei der Essigsäure entsprechend, Äthylpropionat gebildet wird, also:

$$2C_2H_5COO = C_2H_5COOC_2H_5 + CO_2.$$

So viel ist sicher, dass hierdurch eine Vermehrung von der nach Jahns Gleichungen berechneten Kohlensäuremenge stattfindet; dass die Verbindung wirklich gebildet wird, habe ich durch folgenden Versuch nachgewiesen.

Eine schwachsaure 40%ige Lösung von Kaliumpropionat wurde bei 0° und mit $^1/_2$ Ampère in 422 Stunden elektrolysiert, indem ein wenig Propionsäure von Zeit zu Zeit zugesetzt wurde, um stets die Lösung schwachsauer zu halten. Jedesmal, wenn Säure zugesetzt werden sollte, unterbrach ich die Elektrolyse, goss die Lösung in einen Scheidetrichter und liess kurz darauf den grössten Teil wieder ablaufen, säuerte diesen an und setzte dann die Elektrolyse einige Stunden (3—5 Stunden) fort;

dasselbe Verfahren wurde dann wiederholt. Nachdem ich ein paar Tage auf diese Weise elektrolysiert hatte, wurde eine kleine Ölschicht auf der Flüssigkeit im Scheidetrichter deutlich bemerkt, und nach der Elektrolyse (422 Stunden) war eine so beträchtliche Menge gesammelt worden, dass ich abbrechen konnte. Das ausgeschiedene Öl wurde mit reichlichem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und nach einem Tage destilliert. Zum Destillat wurde wieder Chlorcalcium zugesetzt und den nächsten Tag destilliert. Der Siedepunkt sollte 98—99° sein, doch ging das Produkt nicht alles bei dieser Temperatur über Durch Behandlung von wenig mehr als 1 g mit alkoholischem Kaliumhydroxyd in der Wärme und Zurücktitrierung des Überschusses von Kaliumhydroxyd mittels halbnormaler Salzsäure wurde eine Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommen. Ich fand 510, während die berechnete Zahl 550 ist. Ich nahm deshalb an, dass noch ein wenig Wasser darin war, setzte deshalb noch einmal Chlorcalcium zu, liess es bis zum nächsten Tage stehen, destillierte dann und führte eine neue Bestimmung aus. Ich fand nun 545·4.

Die titrierte Lösung wurde jetzt mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag (Chlorsilber + das Silbersalz der im Ester befindlichen Säure) wurde mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit Wasser gekocht. Nach Filtrierung krystallisierte nach kurzer Zeit ein Silbersalz aus, welches 59·34 % Silber enthielt, während Silberpropionat 59·67 % Silber enthält.

Aus diesem ganzen Versuche geht also hervor, dass wirklich Äthylpropionat durch die Elektrolyse des Kaliumpropionats gebildet wird. Die Menge des durch diesen Versuch isolierten Esters habe ich nicht bestimmt; aber trotz wiederholter Destillationen waren doch nach den Bestimmungen der Verseifungszahl noch ca. 15 g zu klein.

Ich meine also, dass der Gang der Elektrolyse im wesentlichen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:

$$\begin{aligned} \text{I.}\quad & 2C_2H_5COOH &&= 2C_2H_5COO + H_2. \\ \text{II.}\quad & 2C_2H_5COO + H_2O &&= 2C_2H_5COOH + O. \\ \text{III.}\quad & 2C_2H_5COO &&= C_4H_{10} + 2CO_2. \\ \text{IV.}\quad & 2C_2H_5COO &&= C_2H_5COOC_2H_5 + CO_2. \\ \text{V.}\quad & 2C_2H_5COO + O &&= 2C_2H_4 + H_2O + 2CO_2. \end{aligned}$$

Die Resultate der quantitativen Untersuchungen von den durch die Elektrolyse unter verschiedenen Versuchsbedingungen entwickelten Gase werden in folgenden Tabellen wiedergegeben:

Tabelle 1.

| Temperatur ° C. | 40 % Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ÷2—+½ | ÷1—+1½ | ÷½—+6 | ÷1—+5 | ÷½—+4 | ÷½—+8 |
| Ampère | 0·54 | 1·43 | 2·23 | 3·38 | 5·25 | 7·25 |
| Sauerstoff | 0·50 | 0·55 | 0·30 | 0·15 | 0·40 | 0·75 |
| Wasserstoff | 57·05 | 57·10 | 58·70 | 58·45 | 60·20 | 59·25 |
| Butan | 4·60 | 4·80 | 4·60 | 4·70 | 4·70 | 4·75 |
| Äthylen | 37·85 | 37·55 | 36·40 | 36·70 | 34·70 | 35·25 |

Tabelle 2.

| Temperatur ° C. | 30 % Lösung | | | 20 % Lösung | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ÷1—+½ | ÷½—+2½ | 0—+5 | ÷2—0 | ÷2—+1 | ÷1½—+3 |
| Ampère | 0·51 | 2·25 | 5·25 | 0·45 | 2·03 | 4·63 |
| Sauerstoff | 0·65 | 0·10 | 0·05 | 1·00 | 0·40 | 0·25 |
| Wasserstoff | 57·00 | 56·35 | 58·95 | 58·40 | 57·90 | 59·00 |
| Butan | 3·35 | 3·80 | 3·40 | 1·05 | 0·95 | 0·90 |
| Äthylen | 39·00 | 39·75 | 37·60 | 39·55 | 40·75 | 39·85 |

Tabelle 3.

| Temperatur ° C. | 13½ % Lösung | | | 5 % Lösung | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ÷½—+½ | ÷1—+3 | 0—+6 | 0—+1½ | ÷½—+4½ | 0—+7 |
| Ampère | 0·57 | 2·40 | 5·53 | 0·50 | 2·10 | 4·73 |
| Sauerstoff | 1·30 | 0·50 | 0·20 | 1·90 | 0·65 | 1·30 |
| Wasserstoff | 58·50 | 57·95 | 58·10 | 63·20 | 59·55 | 59·00 |
| Butan | 0·50 | 0·65 | 0·80 | 0·30 | 0·40 | 0·60 |
| Äthylen | 39·70 | 40·90 | 40·90 | 34·60 | 39·40 | 39·10 |

Tabelle 4.

| Temperatur ° C. | 2 % Lösung | | | 5 % Lösung | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ÷1—+½ | ÷½—+7 | 0—+11 | ÷½—+½ | ÷1—+4 |
| Ampère | 0·48 | 1·92 | 4·20 | 0·50 | 2·10 |
| Sauerstoff | 3·05 | 2·90 | 2·50 | 2·20 | 0·70 |
| Wasserstoff | 65·90 | 64·15 | 65·20 | 62·05 | 60·10 |
| Butan | 0·35 | 0·35 | 0·40 | 0·35 | 0·45 |
| Äthylen | 30·70 | 32·60 | 31·90 | 35·40 | 38·75 |

Tabelle 5.

| ca. 0·5 Amp. ca. 0° C. | % Salz in Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 30 | 20 | 13⅓ | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·50 | 0·65 | 1·00 | 1·30 | 1·90 | 3·05 |
| Wasserstoff | 57·05 | 57·00 | 58·40 | 58·50 | 63·20 | 65·90 |
| Butan | 4·60 | 3·35 | 1·05 | 0·50 | 0·30 | 0·35 |
| Äthylen | 37·85 | 39·00 | 39·55 | 39·70 | 34·60 | 30·70 |

Tabelle 6.

| ca. 2 Amp. ca. 0° C. | % Salz in Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 30 | 20 | 13⅓ | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·30 | 0·10 | 0·40 | 0·50 | 0·65 | 2·90 |
| Wasserstoff | 58·70 | 56·35 | 57·90 | 57·95 | 59·55 | 64·15 |
| Butan | 4·60 | 3·80 | 0·95 | 0·65 | 0·40 | 0·35 |
| Äthylen | 36·40 | 39·75 | 40·75 | 40·90 | 39·40 | 32·60 |

Tabelle 7.

| ca. 5 Amp. ca. 0° C. | % Salz in Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 30 | 20 | 13⅓ | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·40 | 0·05 | 0·25 | 0·20 | 1·30 | 2·50 |
| Wasserstoff | 60·20 | 58·95 | 59·00 | 58·10 | 59·00 | 65·20 |
| Butan | 4·70 | 3·40 | 0·90 | 0·80 | 0·60 | 0·40 |
| Äthylen | 34·70 | 37·60 | 39·85 | 40·90 | 39·10 | 31·90 |

Die Tabellen 1—4 zeigen besonders den Einfluss der Stromstärke, die Tabellen 5—7 den der Konzentration. Die zwei letzten Analysen in der Tabelle 4 (5% Lösung) sind Kontrollanalysen. Sie sind vorgenommen, weil die niedrige Äthylenmenge bei 0·50 Ampère (Tabelle 3; 5% Lösung) in Vergleich mit der, welche bei 2·10 Ampère gefunden ist, auf irgend einen Irrtum deuten könnte. Indessen zeigt sich dasselbe hier wieder, es ist also kein Zufall.

Die Tabellen zeigen, dass der Einfluss der Stromstärke gering ist, doch scheint durchgängig die Sauerstoffmenge abzunehmen und die Butanmenge zu wachsen bei der Vergrösserung der Stromstärke.

Der Einfluss der Konzentration ist mehr auffällig. Es zeigt sich hier, dass die Butanmenge mit steigender Verdünnung der Lösung abnimmt, während gleichzeitig die Sauerstoffmenge wächst. Die Äthylenmenge steigt anfänglich bei der Verdünnung der Lösung und scheint ein Maximum in der Nähe von 14% zu erreichen, wonach sie wieder bei weiterer Verdünnung abnimmt.

### Buttersäure.

(1) Kolbe, Memoirs of the chem. soc. **3**, 378 (1845—1848).
(2) N. A. Bunge, Chem. Centralbl. **1**, 383 (1890).
(3) J. Hamonet, Compt. rend. **123** (1896).

Als ich die Elektrolyse der beiden Buttersäuren anfing, lagen nur die Mitteilungen von Kolbe und N. A. Bunge darüber vor. Es war festgestellt, dass Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Propylen gebildet wurden. Kolbe meinte ferner, dass Hexan gebildet würde; die weitergehenden Untersuchungen, die gemeldet wurden, habe ich nicht finden können. N. A. Bunge, dessen Arbeiten nur russisch gedruckt sind, hat die Güte gehabt, mir in einem Privatbrief (vom 31. Mai 1895) seine Resultate von der Elektrolyse der zwei Buttersäuren mitzuteilen. Sie können auf die Bildung des Hexans deuten, ohne dass dieses doch isoliert worden ist. Meine ersten Untersuchungen gingen deshalb darauf aus, die qualitative Seite der Sache, besonders die Bildung des Hexans, durch sorgfältige Untersuchung der gebildeten Produkte festzustellen.

Den vorhergehenden Säuren entsprechend, konnte man erwarten, dass folgende Prozesse stattfinden würden:

$$\text{I. } 2C_3H_7COOH = 2C_3H_7COO + H_2.$$
$$\text{II. } 2C_3H_7COO + H_2O = 2C_3H_7COOH + O.$$
$$\text{III. } 2C_3H_7COO = C_6H_{14} + 2CO_2.$$
$$\text{IV. } 2C_3H_7COO = C_3H_7COOC_3H_7 + CO_2.$$
$$\text{V. } 2C_3H_7COO + O = 2C_3H_6 + H_2O + 2CO_2.$$

Eine konzentrierte, schwach saure Lösung von Kaliumbutyrat wurde deshalb der Elektrolyse unter ähnlichen Verhältnissen, wie unter Propionsäure beschrieben, unterworfen. Schon nach wenigen Stunden war eine kleine Ölschicht ausgeschieden, deren Menge nach 201 Stunden so ansehnlich war, dass die Elektrolyse unterbrochen werden konnte. Das ausgeschiedene Öl wurde mit reichlichem Wasser gewaschen und darauf mit Chlorcalcium entwässert. Demnächst wurde eine fraktionierte Destillation ausgeführt, indem besonders das bei ca. 70° überdestillierte aufgesammelt wurde, und darauf wieder das nach ca. 120° überdestillierte. Das erstgenannte Destillat wurde in alkoholischem Kaliumhydroxyd gelöst und bis zum nächsten Tag hingestellt, um die vielleicht überdestillierte Spur des Esters zu zerlegen. Dann wurde eine grosse Menge Wasser zugesetzt, und als hierdurch eine farblose Flüssigkeit ausgeschieden wurde, die nach Auswaschen mit Wasser und Entwässerung mit Chlorcalcium den Siedepunkt 68—69° zeigte, ist es also hiermit bewiesen, dass Hexan durch Elektrolyse des Kaliumbutyrats gebildet wird.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation bekam ich den Ester von Hexan befreit, der Siedepunkt aber erreichte nur 126°. Jetzt bestimmte ich die Verseifungszahl und fand 399 (berechnet 431). Darauf wurde das Silbersalz der Säure dargestellt, und eine Silberbestimmung gab 55·54 % Silber (berechnet 55·38 % Silber). Da es nun ausserdem leicht ist, unter dem Mikroskop Silberbutyrat von Silberisobutyrat zu unterscheiden, und da das Salz sich als Silberbutyrat erwies, ist also hiermit bewiesen, dass der Ester entweder Propylbutyrat oder Isopropylbutyrat ist. Nun deutet der Siedepunkt 126° ganz gewiss auf die letzte Verbindung (Isopropylbutyrat siedet bei 128°, Propylbutyrat bei 142·7°), aber teils ist die Verseifungszahl etwas zu niedrig, was von einem kleinen Gehalt von Hexan oder Propylalkohol (durch eine Verseifung in der Flüssigkeit unter der Elektrolyse gebildet) herrühren könnte, welches auch bewirken würde, dass der Siedepunkt zu niedrig würde, und teils scheint es grundlos, eine Umlagerung im Radikal $C_3H_7$ durch die Umsetzung $2C_3H_7COO = C_3H_7COOC_3H_7 + CO_2$ anzunehmen. Ich nahm deshalb an, dass durch die Elektrolyse Propylbutyrat gebildet war.

Indessen erschien die Abhandlung von Hamonet kurz vor der Beendigung von diesem Teil meiner Arbeit. Hamonet bekam durch Elektrolyse von Kaliumbutyrat bei Anwendung von einem Strom von 5 Amp. in der Zeit von 22 Stunden 18 g Isopropylalkohol, 4·5 g Isopropylbutyrat vom Siedepunkt 128—129° und 4—5 g von einem Produkt mit höherem Siedepunkte gebildet. Hexan konnte er aber nicht nachweisen. Ich wiederholte deshalb meinen Versuch in noch grösserem Massstabe als früher.

Durch eine Elektrolyse von 466 Stunden wurden 500 g Buttersäure verbraucht, und in allem wurde eine Ölschicht von 133 ccm aufgesammelt. Nach Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wurde darauf eine fraktionierte Destillation in einem dazu besonders geeigneten Destillationsapparate vorgenommen. Zwischen 68·5° und 69·5° wurden 35 g Hexan aufgesammelt. Darauf wurde ein wenig, welches vor 126° überdestillierte, aufgesammelt und weiter verschiedene Destillate bis 170°. Diese letzten wurden auf passende Weise gemischt und aufs neue destilliert. Folgende Fraktionen wurden aufgesammelt: I. 126°—131° (ca. 10 ccm; II: 131°—135° (ca. 25 ccm); III: 135°—140° (ca. 10 ccm); IV: 140°—145° (ca. 6 ccm); weiter war noch ein kleiner Rest in der Retorte, da aber das Destillat jetzt anfing, einen höchst unangenehmen, brandigen Geruch anzunehmen, wurde nichts mehr abdestilliert. Wenn ich hinzufüge, dass ich durch Abdestillation der elektrolysierten Lösungen selbst ca. 20 g Isopropylalkohol gewann, so stimmt das Ganze

in so fern mit den Resultaten von Hamonet, als es die Anwesenheit des Isopropylbutyrats bestätigt, alles deutet aber darauf hin, dass noch reichliche Mengen von Propylbutyrat gebildet werden.

Die durch die verschiedenen Elektrolysen entwickelten Gase wurden durch Brom geleitet, und das dadurch gebildete Propylenbromid wurde gereinigt und destilliert. Mit dem durch die Elektrolyse von Kaliumisobutyrat dargestellten zusammengenommen, macht das Ganze 1205 g reines Propylenbromid aus.

Nachdem nun die qualitative Seite der Elektrolyse aufgeklärt war, wurden einige Luftanalysen von den unter verschiedenen Versuchsbedingungen entwickelten Gase ausgeführt, um den Einfluss der Konzentration und der Stromstärke zu sehen.

Die in den entwickelten Gasgemischen gefundenen Hexanmengen haben gewiss keine Bedeutung, was die absoluten Werte betrifft, indem der grösste Teil des Hexans wohl als zurückgeblieben in dem ausgeschiedenen Öl angesehen werden muss, da die Elektrolysen bei 0° ausgeführt sind; um aber die relativen Mengen unter den verschiedenen Verhältnissen zu zeigen, meine ich, dass sie sich sehr gut eignen, was auch die regelmässigen Schwankungen der Resultate darthun.

Tabelle 1.

| Temperatur °C. | 20 % Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ÷ 1/2 — + 1/2 | ÷ 1 — + 1 | ÷ 2 — + 2 1/2 | ÷ 1 — + 3 1/2 | ÷ 3 — + 4 1/2 | ÷ 1 1/2 — + 8 |
| Ampère | 0·50 | 1·50 | 2·55 | 3·75 | 5·10 | 6·75 |
| Sauerstoff | 0·90 | 0·75 | 0·75 | 0·70 | 0·75 | 0·85 |
| Wasserstoff | 62·50 | 60·65 | 58·10 | 56·30 | 55·45 | 56·75 |
| Propylen | 33·50 | 34·80 | 36·00 | 37·80 | 38·50 | 35·45 |
| Hexan | 3·10 | 3·80 | 5·15 | 5·20 | 5·30 | 6·95 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Amp.; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 1·20 | 0·75 | 0·80 | 0·80 | 2·10 |
| Wasserstoff | 57·85 | 60·65 | 63·20 | 66·75 | 70·05 |
| Propylen | 34·15 | 34·80 | 32·75 | 30·35 | 27·00 |
| Hexan | 6·80 | 3·80 | 3·25 | 2·10 | 0·85 |

Tabelle 1 zeigt den Einfluss der Stromstärke auf die Elektrolyse einer 20 % igen Lösung von Kaliumbutyrat. Die Variationen der Stromstärke, von 0·50 bis zu 6·75 Ampère, scheinen keine besonders grosse

Wirkung zu haben. Die freigemachte Sauerstoffmenge ist also ungefähr konstant, und die Schwankungen des Wasserstoffs sind verhältnismässig klein. Die Hexanmenge zeigt ein entschiedenes Steigen bei wachsender Stromstärke, die Propylenmenge teilweise auch.

Tabelle 2 giebt den Einfluss der Konzentration an, wenn die Stromstärke konstant gehalten wird. Er scheint sehr ansehnlich zu sein, namentlich ist es auffallend, dass die Menge der Kohlenwasserstoffe (sowohl Hexan als auch Propylen) mit steigender Verdünnung stark ababnimmt, während die Wasserstoffmenge gleichzeitig wächst.

Im ganzen giebt Vergrösserung der Stromstärke Ausschläge in derselben Richtung, als Vergrösserung der Konzentration.

## Isobuttersäure.

(1) N. A. Bunge, Chem. Centralbl. **1**, 383 (1890).
(2) J. Hamonet, Compt. rend. **123** (1896).

Bunge hat hier wie bei der Buttersäure Propylen nachgewiesen, das Paraffin, $C_6H_{14}$, ist aber nicht isoliert worden, während er doch nach einigen ausgeführten Gasanalysen vermuten muss, dass es gebildet wird. Ein Ester wird nicht erwähnt.

Dieselben Gleichungen, die ein Ausdruck für die Elektrolyse der Buttersäure sind, werden ja nun hier wahrscheinlich direkt angewandt werden können, wenn man nur erinnert, dass man statt normalen Hexans Diisopropyl erwarten muss und statt normalen Propylbutyrats (mit grösseren oder wenigeren Mengen des Isopropylbutyrats) Isopropylisobutyrat. Um dieses zu entscheiden, unternahm ich dann eine Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von Kaliumisobutyrat unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen. Nach 364 Stunden Elektrolyse hatte ich im Scheidetrichter ca. 45 ccm Öl gesammelt, und ausserdem waren noch ca. 350 g Propylenbromid gebildet worden. Das ausgeschiedene Öl wurde vollständig wie bei der Buttersäure behandelt, und es zeigte sich auch, dass sowohl ein Paraffin, Diisobutyl, als auch ein Ester, Isopropylisobutyrat gebildet waren. Der grösste Teil des Esters wurde bei 118°—121° aufgesammelt, während eine geringe Menge einen höheren Siedepunkt zeigte. Das bei 118°—121° aufgesammelte wurde näher untersucht. Zuerst wurde eine Bestimmung der Verseifungszahl unternommen; sie gab das Resultat 417·6 (berechnet 431·5). Demnächst führte ich eine Silberbestimmung in dem nach dem Titrieren gefällten und darauf umkrystallisierten Silbersalz aus. Ich fand 55·3 % Silber (berechnet 55·38 % Silber). Das Silbersalz zeigte unter dem Mikroskop

das für Silberisobutyrat charakteristische Aussehen. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der Ester wirklich Isopropylisobutyrat ist. Rücksichtlich des Paraffins war die Sache etwas schwerer. Die Hauptmenge des ausgeschiedenen Öls ist nämlich der Ester, während sich nur ganz wenig Diisopropyl findet. Doch gelang es mir, auf ähnliche Weise wie bei dem Hexan, so viel Diisopropyl zu isolieren, dass der Siedepunkt wirklich beweisen konnte, dass es diese Verbindung war.

Für weitere Bestätigung wurde der Versuch wiederholt, indem eine Elektrolyse in 687 Stunden durchgeführt wurde, wobei ca. 450 g Isobuttersäure verbraucht wurde. Dieselben Verbindungen wie früher wurden nachgewiesen und identifiziert. Ferner wurden ca. 20 g Isopropylalkohol aus der elektrolysierten Lösung selbst gewonnen.

Tabelle 1.

| Temperatur ° C. | 20 % Lösung | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ÷ 1 — 0 | ÷ 1 — + 2 | ÷ 1½ — + 3½ | ÷ 1 — + 4½ | ÷ ½ — + 7½ | ÷ 2 — + 8½ |
| Ampère | 0·50 | 1·50 | 2·55 | 3·75 | 5·40 | 6·50 |
| Sauerstoff | 0·40 | 0·35 | 0·45 | 0·50 | 0·65 | 0·65 |
| Wasserstoff | 61·65 | 59·25 | 58·20 | 54·50 | 54·25 | 51·80 |
| Propylen | 37·35 | 39·75 | 40·60 | 43·90 | 43·95 | 46·15 |
| Diisopropyl | 0·60 | 0·65 | 0·75 | 1·10 | 1·15 | 1·40 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Amp.; ca. 0° C. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 20 | 10 | 5 | 2 | NB. 20 |
| Sauerstoff | 0·45 | 0·50 | 0·55 | 0·55 | 2·55 | 0·45 |
| Wasserstoff | 58·55 | 59·30 | 61·80 | 64·35 | 67·25 | 58·60 |
| Propylen | 40·15 | 39·55 | 37·15 | 34·70 | 29·90 | 40·20 |
| Diisopropyl | 0·85 | 0·65 | 0·50 | 0·40 | 0·30 | 0·75 |

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, hat die Stromstärke einen etwas grösseren Einfluss auf den Gang der Elektrolyse, als es bei der Buttersäure der Fall war. Besonders deutlich zeigen die Propylen- und die Diisopropylmengen den Einfluss der Stromstärke, der übrigens in derselben Richtung geht wie bei der Buttersäure.

Tabelle 2 zeigt deutliche Ausschläge von dem Einfluss der Konzentration; sie gehen in derselben Richtung wie bei der Buttersäure. Die mit NB. bezeichnete Rubrik zeigt die Analyse eines Gasgemisches von der Elektrolyse der 20 %igen Lösung, nachdem 2 ccm Isobuttersäure

extra zugesetzt waren, um zu sehen, ob eine kleine Vergrösserung der Menge der freien Säure einen wesentlichen Einfluss hätte. Wie man sieht, ist dies nicht der Fall.

Die zwei Gasanalysen in Tabelle 1 (1·50 Ampère) und Tabelle 2 (20%ige Lösung) sind unabhängig voneinander ausgeführt. Die Übereinstimmung der Resultate bleibt also eine gute Kontrolle.

Beide Tabellen zeigen ferner deutlich, dass die Menge des Diisopropyls bei der Elektrolyse der Isobuttersäure weit geringer ist, als die Menge des Hexans bei der der Buttersäure, welches auch mit den Resultaten der qualitativen Untersuchungen übereinstimmt.

(Fortsetzung folgt.)

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

# Referate.

1. **Alkoholische Gärung ohne Hefezellen** von Eduard Buchner und Rudolf Rapp (Ber. **32**. 2086—94. 1899). Von den Ergebnissen der Untersuchung ist hervorzuheben, dass sogenannte lösliche Stärke, sowie einige Proben Dextrin ziemlich reichlich durch Presssaft vergoren werden. Frische Münchener untergärige Bierhefe vergärt, wie auch Hefepresssaft, Trauben- und Fruchtzucker gleich schnell. Die Versuche über den Einfluss von Kaliumarsenit auf die Gärwirkung haben ergeben, dass die Beeinträchtigung der Gärkraft von dem Verhältnis der Stoffe im Presssaft und des Arsenits abhängt. Dies deuten die Verfasser so, dass die Zymase des Presssaftes wahrscheinlich durch geeignete Eiweisskörper, welche zuerst mit dem Arsenit in Wechselwirkung treten, geschützt wird. Presssaft aus länger gelagerter Hefe und bei 35° eingetrockneter Presssaft, welche derartige Eiweissstoffe nicht zu enthalten scheinen, zeigen deutlich die Giftwirkung des Arsens. Eine ähnliche Schutzwirkung zeigt auch Zucker, doch verschwindet dieselbe bei verzögertem Zuckerzusatz. *W. Böttger.*

---

2. **Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds** von G. von Knorre und K. Arndt (Ber. **32**, 2136—41, 1899). Beim Leiten eines Gemenges von Stickoxyd und Wasserstoff durch eine mit Palladiumasbest gefüllte und erhitzte Kapillare verläuft die Reaktion zum Teil unter Bildung von Ammoniak, resp. von Stickstoff. Die näheren Versuche ergaben, dass die Temperatur des Palladiumasbestes von erheblichem Einflusse ist, und zwar gelingt es bei langsamem Leiten des Gasgemisches durch eine zur Hellrotglut erhitzte Drehschmidtsche Platinkapillare die Ammoniakbildung praktisch zu verhindern. Es sind ferner Analysen von Gemischen von Stickoxydul und Stickoxyd angeführt. *W. Böttger.*

---

3. **Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe** von Clemens Winkler (Ber. **32**, 2192—4, 1899). Das Arbeiten mit diesen zu Cylindern geformten Kathoden hat die Vorzüge, dass die Niederschläge fest haften, und dass mit grösserer Stromdichte elektrolysiert werden kann. *W. Böttger.*

---

4. **Erkennung von Racemkörpern in festem und flüssigem Zustande** von H. W. Bakhuis-Roozeboom (Ber. **32**, 2172—77, 1899). Der Verfasser weist mit Bezug auf die Abhandlung von Ladenburg (**32**, 661), in welcher die Erkennung von Racemkörpern ungenau formuliert ist, auf seine früher (Ber. **32**, 537) erschienene Publikation über dieses Problem sowie auf die exakte Formulierung der Definition eines racemischen Stoffes in der ausführlichen Abhandlung (**28**, 500) hin.

Das spätere Kriterium (**32,** 661) von Ladenburg ist zur Erkennung von flüssigen racemischen Verbindungen ungeeignet, und ebenso sind die mitgeteilten Versuche an Coniïn, Pipecolin und Limonen nicht ausschlaggebend, weil das in der Ermittelung der Zahl der festen Phasen bestehende Verfahren hier, wo die in Betracht kommenden Stoffe eine flüssige Phase bilden, nicht anwendbar ist. — An schematischen Zeichnungen der Löslichkeitskurven erörtert der Verfasser zunächst den Fall, dass die flüssige Phase keine racemischen Moleküle enthält. Ist dies der Fall, dann werden die Verhältnisse erheblich komplizierter und nur, wenn die inaktive Flüssigkeit vollständig racemisch ist, würden dies die Löslichkeitskurven $L + R$, resp. $R + D$ erkennen lassen. *W. Böttger.*

---

5. **Zur Erkennung von Racemkörpern** von J. S. Kipping und W. J. Pope (**32,** 2225—27, 1899). Die Verfasser machen mit Bezug auf die Ladenburgsche Definition (**32,** 661) auf ihre frühere Abhandlung (Soc. **75,** 36) aufmerksam und erheben betreffs der Versuche mit Pipecolin im wesentlichen dieselben Einwände wie Roozeboom (siehe vorstehendes Referat). *W. Böttger.*

---

6. **Über Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehlingsche Lösung** von Fr. Bullnheimer und E. Seitz (Ber. **32,** 2347—52. 1899). Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildet die Frage nach der Zusammensetzung des in der Fehlingschen Lösung enthaltenen Stoffes. Die Verfasser beschränken sich auf die Beschreibung der Gewinnungsweise und der Eigenschaften einer Anzahl Kupferoxyd-Alkalidi-, resp. -monotartrate und äussern die Ansicht, dass die Fehlingsche Lösung die Ditartrate enthalte. *W. Böttger.*

---

7. **Über künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase** von R. Albert (Ber. **32,** 2372—73. 1899). Eine Steigerung der Gärkraft von Hefepresssaft lässt sich dadurch herbeiführen, dass man die zu verarbeitende Hefe eine stickstoffarme Zuckerlösung vergären lässt. Gleichzeitig liess sich eine Vermehrung der Zahl glykogenhaltiger Zellen nachweisen. Nach Ansicht des Verfassers lässt sich diese Erscheinung besser mit der Enzym- als mit der Plasmahypothese in Einklang bringen. *W. Böttger.*

---

8. **Über die Einwirkung des Acetylens auf Kupfer** von Hans Alexander (Ber. **32,** 2381—84. 1899). Das Produkt der Einwirkung von gereinigtem und getrocknetem Acetylen auf Kupferschwamm bei 240—250° ist eine hellbraune, korkähnliche Substanz, welche etwa 2% *Cu* enthält und unter verschiedenen Bedingungen kein Acetylen entwickelt. Der Verfasser vermutet, dass sich unter der Kontaktwirkung des Kupfers ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff bildet.

*W. Böttger.*

---

9. **Über Spaltung und Eigenschaften der Mandelsäure** von E. Rimbach (Ber. **32,** 2385—91. 1899). In der Abhandlung sind die genauen Bedingungen für das Gelingen der Spaltung nach der Methode von Lewkowitsch (Ber. **16,** 1773) angegeben, welche auf der geringeren Löslichkeit des *d*-mandelsauren Cinchonins bei niederen Temperaturen (6—8°) beruht. Aus den Beobachtungen der Drehung

von Licht verschiedener Wellenlänge ergiebt sich, dass für *d*-Mandelsäure die Rotationsdispersion normal, aber ziemlich stark ist. $\frac{[\alpha]_{d-\text{blau}}}{[\alpha]_{d-\text{rot}}}$ ist 2·72. Aus verschiedenen Versuchen ergiebt sich das Resultat, dass die inaktive synthetische Mandelsäure bei mittlerer Temperatur eine racemische Verbindung und kein Gemenge von *d*- und *l*-Säure ist.

Die Löslichkeiten (g auf 100 g Wasser) für die Cinchoninsalze sind:

| bei | 2·8° | 4·0° | 21·6° | 42·4° |
|---|---|---|---|---|
| *d*-mandels. *C* | | 0·807 | 1·082 | 2·112 |
| *l*-mandels. *C* | 1·874 | — | 2·052 | 2·627. |

*W. Böttger.*

---

**10. Über organische Synthesen mittels Eisenchlorid** von M. Nencki (Ber. **32**, 2415—19. 1899). Eisenchlorid ist in der gleichen Weise wie Aluminiumchlorid zur Synthese aromatischer Ketone geeignet. Die nähere Untersuchung des Zwischenprodukts ergab eine Bestätigung der diesbezüglichen Auffassung von Gustavson. — In den Benzolkern des Phenols sowie dessen Monosubstitutionsprodukte kann bei Verwendung von Eisenchlorid nur ein Säure-, resp. Alkylradikal eingeführt werden, dagegen geben zwei- und dreiwertige Phenole stets Disubstitutionsprodukte. Als besondere Eigentümlichkeit ist zu erwähnen, dass bei der Einwirkung von Alkylchloriden auf Phenole nicht nur Wasserstoff im Benzolkern, sondern auch der der Hydroxylgruppe ersetzt wird. Unter gewissen Verhältnissen treten mit Eisenchlorid gleichzeitig Oxydationsvorgänge ein. *W. Böttger.*

---

**11. Über die Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optischaktiven Komponenten** von Emil Fischer (Ber. **32**, 2451—71. 1899). Die Synthese der durch hydrolytische Spaltung von Proteïnstoffen entstehenden optischaktiven Amidosäuren ist bis auf die Zerlegung der racemischen Stoffe gelungen. Die hinsichtlich der Zerlegung durch Kombination mit optisch-aktiven Basen bestehenden Schwierigkeiten, welche sich auf die schwach saure Natur dieser Stoffe gründen, hat der Verfasser durch Bildung und Verwendung der Benzoylderivate überwunden. Es ist nach diesem Verfahren gelungen, das racemische Alanin, die Asparagin- und Glutaminsäure zu zerlegen. Als Basen erwiesen sich Strychnin und Brucin sehr geeignet.

Die optisch-aktiven Alanine drehen in verdünnter Lösung sehr schwach, so dass die Aktivität leicht übersehen werden kann, dagegen ist das Drehvermögen in salzsaurer Lösung erheblich stärker. Durch Wachstum von Aspergillus niger auf einer mit geeigneten Nährstoffen versehenen Lösung von *r*-Alanin wird nur eine sehr unvollkommene Zerlegung erreicht. *W. Böttger.*

---

**12. Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym** von W. Muthmann und L. Stützel (Ber. **32**, 2653—77. 1899). Bezüglich der Frage nach der Zerlegbarkeit des Praseodyms kommen die Verfasser zu dem Ergebnis, dass die Zusammengesetztheit zwar wahrscheinlich, aber nicht nachgewiesen sei. Über das Neodym lässt sich in dieser Hinsicht noch viel weniger aussagen, da die gebräuchlichen Trennungsmethoden sich als unzureichend erwiesen haben, und das Absorptionsspektrum sehr kompliziert ist.

Eine gelegentliche Beobachtung bestätigte die schon von **Bunsen** gefundene Thatsache, dass der Säurerest einen wesentlichen Einfluss auf das Spektrum eines Stoffes hat. Vom Neodym ergiebt das Chlorid viel schärfere Absorptionslinien wie das Nitrat. Eine Lösung des Laktats zeigt eine Verschiebung der Linien im Grün und Rot nach dem roten Teile des Spektrums um 1—2 $\lambda$. Ganz besondere Verhältnisse zeigt das Neodymkaliumkarbonat, indem nicht nur eine Verschiebung nach dem roten Teile sondern auch eine Vermehrung der Intensität der Absorptionsbanden im Gelb eintritt. Im Orange tritt bei $\lambda$ 600·5 eine neue Linie auf, dagegen entzog sich diejenige im Violett $\lambda$ 432—434 der Beobachtung. — Praseodymkaliumkarbonat zeigt auch Verhältnisse, welche von den beim Nitrat und Chlorid gefundenen abweichen. Ausser einer Verschiebung um 3—4 $\lambda$ der blauen Linie gegen das rote Ende ist eine Veränderung der Helligkeit und der Reihenfolge des Verschwindens der Linien beim Verdünnen der Lösung zu erkennen. Beim Nitrat verschwindet die blaue Linie $\lambda$ 444 zuletzt, beim Karbonat die gelbe. In dieser Beobachtung sehen die Verfasser eine Stütze gegen die Ansicht von Crookes, dass zu jeder Bande ein besonderes Element gehöre.

Die Verfasser weisen auf die Bedeutung der Lösung dieser Frage vom Standpunkte der Dissociationstheorie hin. Die beiden Elemente lassen sich auch mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse quantitativ bestimmen, und zwar erwies sich beim Praseodym die Bande im Blau $\lambda$ 481—482 und das Konzentrationsbereich 2—6 g $Pr_2O_3$ auf 100 ccm Lösung am geeignetsten. Beim Neodym konnten die Banden $\lambda$ 580—581 und 525—526 gemessen werden. Auch hier erwies sich die Lösung des Nitrats, resp. Chlorids von der gleichen Konzentration am brauchbarsten. — Die Analyse einiger Mineralien hat ergeben, dass die Mengen von $Nd_2O_3$ und $Pr_2O_3$ im Verhältnis 2:1 stehen. *W. Böttger.*

---

13. **Über die Spaltung racemischer Verbindungen in ihre aktiven Bestandteile** von P. Walden (Ber. **32**, 2703—6. 1899). Die Mitteilung enthält die Ergebnisse früherer Versuche, welche von demselben Gesichtspunkte wie die von Marckwald und Mc. Kenzie (**32**, 662) unternommen worden sind. Die Bemühungen waren im besonderen darauf gerichtet, Ester der aktiven Brompropion-, resp. Methylbernsteinsäure durch Wechselwirkung inaktiver Stoffe mit einem asymmetrischen Stoff (*l*-Amylalkohol, resp. *l*-Amyljodid) unter geeigneten Bedingungen zu gewinnen. Die Ergebnisse werden so gedeutet, dass sich anscheinend etwas Ester der *d*-Brompropionsäure, resp. der *l*-Methylbernsteinsäure gebildet hat. Der Verfasser betont, dass der von ihm eingeschlagene Weg zu einer praktisch verwertbaren Methode nicht geführt habe, wenn gleich die Spaltung möglich zu sein scheint. *W. Böttger.*

---

14. **Über das Verhalten der *l*-Äpfelsäure beim Erhitzen** von P. Walden (Ber. **32**, 2706—21. 1899). Die von Aberson (**20**, 570; **21**, 313) aus Crassulaceen gewonnene Äpfelsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen aus Vogelbeeren dargestellten *l*-Äpfelsäure dadurch, dass erstere rechtsdrehend ist. Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Säuren ergiebt eine weitgehende Übereinstimmung. Da beide stark linksdrehende Anhydride liefern, hält der Verfasser die Annahme, dass in denselben die Antipoden von *r*-Äpfelsäure vorliegen, für unberechtigt. Vielmehr wird hervorgehoben, dass wegen der zur Deutung dieser

Verhältnisse nötigen Abänderungen der Auffassungen der Isomeriebeziehungen eine erneute Bestimmung der physikalischen Konstanten der Crassulaceensäure wünschenswert sei. *W. Böttger.*

---

15. **Über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Konstitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen** von Wilhelm Wislicenus (Ber. **32**, 2837—40. 1899). Der Verfasser hat den Einfluss der Natur des Lösungsmittels auf die Isomerieverhältnisse im Sinne der herrschenden Ansichten untersucht. Die Methode bestand darin, dass zwei gleich konzentrierte Lösungen, von denen die eine mit Äthylalkohol hergestellt war, nach einem zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes in Bezug auf die beiden Formen erforderlichen Zeitraum mit solchen Zusätzen versehen wurden, dass beide, abgesehen von den relativen Mengen der Isomeren, die gleiche Zusammensetzung hatten. Unmittelbar darauf wurde zu beiden Lösungen die gleiche Menge Eisenchlorid gegeben und die Intensität der Färbung kolorimetrisch verglichen. Aus den mitgeteilten Zahlen ergiebt sich ein deutlicher Konstitutionseinfluss, doch besteht die Regelmässigkeit, dass für alle Stoffe in nicht oder wenig dissociierenden Lösungsmitteln (Benzol, Äther) die Enolform, in Alkoholen die Ketoform vorherrscht — Die geringsten Unterschiede der Intensität zeigen die Lösungen des Acetessigesters in den verschiedenen Lösungsmitteln, die erheblichsten Formylbernsteinester. Dies deutet der Verfasser so, dass die beiden Formen des letzteren Stoffes in ihrer Beständigkeit sehr nahe stehen, dass dagegen im Falle des Acetessigesters die eine Form vor der anderen bevorzugt werde.

Der Ref. glaubt, in die Sprache der Gleichgewichtslehre übersetzt, die Ergebnisse dahin zusammenfassen zu können, dass das Gleichgewicht für die einen Stoffe (Formylbernsteinester) in verschiedenen Lösungsmitteln bald auf der Seite der einen, bald auf der der anderen Form liegt, während für andere Stoffe, wie Acetessigester, eine so ausgesprochene Veränderlichkeit nicht besteht. *W. Böttger.*

---

16. **Über die optische Drehung der Äpfelsäure im freien und gelösten Zustande** von P. Walden (Ber. **32**, 2849—63. 1899). In Anlehnung an die frühere Mitteilung (S. 124) hat der Verfasser das optische Verhalten der Vogelbeeräpfelsäure unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die freie Säure ist danach nicht unter allen Umständen linksdrehend, vielmehr in gewissen Fällen rechtsdrehend, resp. inaktiv. Es besteht in dieser Hinsicht ein ausgesprochener Einfluss der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels. Im geschmolzenen Zustande ist die Säure in der Nähe der Schmelztemperatur linksdrehend, bei tieferen Temperaturen ist das Zeichen der Drehung umgekehrt. Mit der Schmelzung sind jedoch Veränderungen verbunden, welche in einem deutlichen Einfluss der Erhitzungsdauer hervortreten. Aus den Bestimmungen des Titers und des Molekulargewichts leitet der Verfasser den Schluss ab, dass diese Erscheinung mit einer Anhydrisierung und nicht mit der Bildung einer neuen Modifikation in Zusammenhang steht.

In Bezug auf die Bezeichnung der Drehungsrichtung vertritt der Verfasser den Standpunkt, dass die Bezeichnung als *l*-Äpfelsäure die zweckmässigere ist, da das Ion und die Ester linksdrehend sind. Die Ausdehnung dieses Gesichtspunktes auf andere optisch aktive Säuren ergiebt, dass die Fleischmilchsäure nicht, wie bisher, als *d*-, sondern als *l*-Milchsäure zu bezeichnen sein würde. Eine Änderung

der Bezeichnung wäre aus denselben Gründen auch für die aktiven Glycerinsäuren geboten.

Über die Gründe für die bei der Äpfelsäure gefundene Mannigfaltigkeit wird sich der Verfasser nach eingehendem Studium des Verhaltens der Ester äussern.

*W. Böttger.*

---

17. **Über ein neues, anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel** von P. Walden (Ber. **32**, 2862—71. 1899). Diese vorläufige Mitteilung bildet den Anfang einer Reihe von interessanten Abhandlungen über das Verhalten von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel für die verschiedensten Stoffe. Die Ergebnisse sind umso bemerkenswerter, als sich gewisse Widersprüche mit den aus dem Verhalten wässeriger Lösungen entwickelten Ansichten ergeben, und die Befunde somit Anlass zur Prüfung, resp. Erweiterung der Auffassungen und damit zur Aufklärung mancher Anomalien in wässeriger Lösung geben können.

Über die Einzelheiten ist zu erwähnen, dass sich zahlreiche Salze, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Ester und Basen in flüssigem Schwefeldioxyd lösen, und zwar in einigen Fällen mit Färbungen, welche nach der Farbe der Komponenten nicht zu erwarten sind. — Kaliumjodid giebt mit Trimethylammoniumchlorid eine Fällung von Kaliumchlorid, Ferrichlorid giebt mit Ammoniumrhodanid eine tiefblutrote Färbung. — Viele Salze besitzen ein beträchtliches, einige sogar ein grösseres Leitvermögen als in wässeriger Lösung bei 0°. Bezüglich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Verdünnung, der Geschwindigkeit der Ionen und anderer in wässeriger Lösung stattfindender Regelmässigkeiten ergeben sich noch unübersehbare Verhältnisse. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger-Walkerschen Methode ergeben für Naphtalin, Toluol und Acetanilid normale Werte. Stoffe, wie $KJ$, $NaJ$, $RbJ$ und $NH_4J$ besitzen das doppelte, andere, wie $KCNS$, $S(CH_3)_3J$, $N(C_2H_5)_4J$ und $N(CH_3)_4J$, welche sich ähnlich wie Nichtelektrolyte verhalten, nahezu normale Molekulargewichte. In den näher untersuchten Fällen tritt eine ausgeprägte Abnahme mit zunehmender Konzentration hervor.

*W. Böttger.*

---

18. **Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zu bestimmen** von H. M. Gordin (Ber. **32**, 2871—76. 1898). Die Schwierigkeiten, welche wegen der schwach basischen Natur vieler Alkaloide bestehen, können dadurch umgangen werden, dass zu einer mit bekanntem Überschuss von Säure versehenen Lösung Wagnersches oder Meyersches Reagens gegeben wird, wobei sich Salze des Typus (Alk. $HJ)_m \cdot J_n$, resp. (Alk. $HJ)_m \cdot (HgJ_2)_n$ als schwerlösliche Niederschläge abscheiden. Im Filtrat kann der ungebundene Überschuss der Säure (ev. nach Bindung des Jods) bestimmt werden. Mit Erfolg hat der Verfasser die Methode auf Morphin, Hydrastin, Strychnin, Atropin, Caffeïn und Cocaïn angewendet. Berberin und Colchicin lassen sich nicht nach dieser Methode bestimmen.

*W. Böttger.*

---

19. **Zur Kenntniss des Wolframs. Herstellung von Wolfram unter Anwendung flüssiger Luft** von A. Stavenhagen (Ber. **32**, 3064—65. 1899). An Stelle des Einblasens von Luft zur Erzeugung einer genügend hohen Temperatur (**32**, 656) durchtränkte der Verfasser das Wolframsäure-Aluminiumgemisch un-

mittelbar vor dem Einbringen in den Tiegel mit $^1/_3$ Volum flüssiger Luft. Das Wolfram erwies sich als fast rein. — Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumparawolframat erhielt der Verfasser krystallisierte Lithium-Wolfram-Bronze, welche früher schon auf chemischem Wege gewonnen worden war. *W. Böttger.*

---

20. **Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft** von A. Stavenhagen (Ber. **32**, 3065. 1899). Dasselbe Verfahren (s. vorhergeh. Ref.) eignet sich auch zur Herstellung der im Titel erwähnten Metalle. *W. Böttger.*

---

21. **Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren** von A. Hantzsch (Ber. **32**, 3066—88. 1899). Die Abhandlung knüpft an die frühere Mitteilung des Verfassers über Pseudosäuren (**32**, 165) an, und zwar betrifft dieselbe im Sinne der (**32**, 647) dargelegten Auffassung solche Fälle, bei denen im Gleichgewichtszustande die nicht dissociierende Form vorherrscht, der saure Charakter demnach nicht leicht zu ermitteln ist. Die Erörterungen gipfeln darin, dass neben der Kenntnis der Dissociationsverhältnisse der Säure (aus Leitfähigkeitsbestimmungen und durch das Verhalten gegen Lackmus) die Untersuchung der Natriumsalze in Bezug auf den Grad der Hydrolyse (durch Bestimmung von $\Delta$ und der Konzentration des $OH'$-Ions durch Studium der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat) in vielen Fällen, sicher in anderen mit grösserer oder kleinerer Unsicherheit Entscheidung in der in der Überschrift angedeuteten Frage herbeiführen kann.

Nach der Definition des Verfassers handelt es sich z. B. dann um eine Pseudosäure, wenn die Wasserstoffverbindung gegen Lackmus neutral reagiert, und $\Delta$ 1024—32 für das Alkalisalz nicht mehr als 12—13 Einheiten beträgt. Reagiert die Wasserstoffverbindung schwach sauer (ist $K$ kleiner als $5 \cdot 10^{-7}$), so herrscht Unsicherheit, wenn das Alkalisalz alkalisch reagiert. Ausser den oben angedeuteten Hilfsmitteln sind dann die früher erwähnten, resp. spezifischen Eigenschaften (Unterschied der Farbe) heranzuziehen.

Der Verfasser giebt die Affinitätsgrössen von einigen Stoffen an, welche sich gegen Lackmus wie schwache, resp. sehr schwache Säuren verhalten, mehrfach abweichend gegen die Angaben von Bader (**6**, 289). $K$ ist:

| bei | 0° | 25° | 35° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| für Resorcin | $3.1 \times 10^{-7}$ | $6.4 \times 10^{-7}$ | — | $37 \times 10^{-7}$ |
| „ *p*-Cyanphenol | $30 \times 10^{-7}$ | $61 \times 10^{-7}$ | $81 \times 10^{-7}$ | — |
| „ *p*-Nitrophenol | $51 \times 10^{-7}$ | $96 \times 10^{-7}$ | $152 \times 10^{-7}$ | — |
| „ *o*-Nitrophenol | $60 \times 10^{-7}$ | $75 \times 10^{-7}$ | $83 \times 10^{-7}$ | — |
| „ Methylnitramin | $300 \times 10^{-7}$ | $720 \times 10^{-7}$ | $860 \times 10^{-7}$ | — |
| „ Stickstoffwasserstoff | 0·001 | 0·0019 | — | — |

Es ist zu erwähnen, dass diese Daten ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers berechnet sind, und dass nicht unbeträchtliche Abweichungen vorkommen. Der Charakter der Phenole als echte Säuren wird durch die Addition von trockenem Ammoniak bestätigt.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit und der Verseifungsgeschwindigkeit der Natriumsalze haben ergeben:

| | K bei 25° | $\Lambda_{1024-32}$ | Hydrolyse bei $v_{32}$ |
|---|---|---|---|
| für Phenol | $5 \times 10^{-7}$ | 28.0 | circa 6% |
| „ Monochlorphenol (o) | — | 16·7 | „ 2·1% |
| „ Dichlorphenol (2·4) | $31 \times 10^{-7}$ | 11·9 | „ 0·52% |
| „ Cyanphenol (p) | $61 \times 10^{-7}$ | 11·7 | „ 0·52% |
| „ Trichlorphenol (2·4·6) | $1000 \times 10^{-7}$ | — | „ 0·37% |
| „ Nitrophenol (p) | $96 \times 10^{-7}$ | 11·9 | „ 0.28% |

Ein Vergleich der beiden letzten Stoffe lässt deutlich erkennen, dass es sich beim Nitrophenol im gelösten Zustande um ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen und den Ionen handelt. — Für Monokaliumkarbonat ist $\Lambda$ zu 12·3, für Natriumsulfhydrat zu 14·2 bestimmt worden. *W. Böttger.*

22. **Die Konstitution der sogenannten Oxyazokörper** von R. C. Farmer und A. Hantzsch (Ber. **32**, 3089—3101. 1899). Die Untersuchung der sog. Oxyazokörper nach den in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Gesichtspunkten führt zu der Auffassung, dass *o*- und *p*-Oxyazoverbindungen Chinonhydrazone sind. Die Salze leiten sich aber von echten Phenolen ab. Nach dem (**32**, 648) benutzten Schema werden die Isomerieverhältnisse ausgedrückt durch die Gleichung:

$$O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_5 = xC_6H_5N:N\cdot C_6H_4\cdot O' + xH^\cdot + (1-x)C_6H_5N:N\cdot C_6H_4\cdot OH.$$

Auf die von den Verfassern gegebene Darstellung der Umlagerung durch Bildung „abnormer Hydrate“, von denen mehrere isoliert worden sind, als Zwischenprodukte kann hier wegen Raummangels nur hingewiesen werden.

Freies Oxyazobenzol besitzt eine äusserst geringe Leitfähigkeit, während $\Lambda$ 1024—32 für das Natriumsalz bei 25°, 11·5, wenig grösser als der normale Wert ist. Aus den Beobachtungen der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat ergiebt sich der Grad der Hydrolyse schätzungsweise zu 0·33% bei $v = 32$.

*W. Böttger.*

23. **α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren** von R. C. Farmer und A. Hantzsch (Ber. **32**, 3101—9. 1899). Die hier mitgeteilten Verhältnisse schliessen sich insofern an die von Guinchard (**32**, 659) über die Violursäure dargelegten an, als mit der Isomerisation Änderungen der Farbe einhergehen.

Speziell vom Isonitrosoaceton, $CH_3\cdot CO\cdot CH:NOH$, welches farblose Lösungen bildet, ist nachgewiesen, dass es neutral reagiert und sehr geringes Leitvermögen besitzt, während das im festen und gelösten Zustande stark gelb gefärbte Natriumsalz zu etwa 1·2% ($v = 32$) hydrolysiert ist. Über die Konstitutionsbeziehungen ist noch keine bestimmte Auffassung ausgesprochen. — Das im festen Zustande gelblich-weisse Chinonmonoxim, $O:C_6H_4:N\cdot OH$, ist eine sehr schwache Säure ($K$ ist bei 25° = 0·000033); die Lösungen sind in Übereinstimmung damit grünlich, wie die Alkalisalze bei starker Verdünnung, gefärbt. Die Alkalisalze, welche als Derivate des Nitrosophenols, $HO\cdot C_6H_4\cdot N:O$, aufgefasst werden, sind, wenn überhaupt, wenig hydrolysiert. Im Gegensatz hierzu sind die Salze des Chinondioxims, bei denen Umlagerung ausgeschlossen ist, sehr weitgehend hydrolytisch gespalten. Für Nitrosoorcin fanden die Verfasser $K$ zu 0·044 bei 25°. *W. Böttger.*

# Die chemische Dynamik der Acetonkondensation.

Von

**Karl Koelichen.**

(Mit 3 Figuren im Text.)



## A.

### 1. Einleitung.

In dem Gebiete der organisch-präparativen Litteratur ist die kondensierende Wirkung verdünnter Alkalilösungen eine längst bekannte Thatsache. Diese Rolle der Alkalien kam erst durch die Untersuchungen von G. Schmidt[1]) über die Kondensationen von Furfurol und Benzaldehyd mit Aceton und Aldehyd in Gegenwart von Natronlauge zur Geltung; sie wurden eingehender von Claisen[2]) ausgearbeitet und veranlassten eine ganze Reihe weiterer Arbeiten, die mit Erfolg zu neuen interessanten Kondensationsprodukten führten[3]). Die kondensierende Wirkung der Alkalien ist bisher unaufgeklärt geblieben, und ich unternahm es, auf Anregung des Herrn Prof. Ostwald diese Erscheinungen näher zu untersuchen.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen stiess ich auf eine Thatsache, die es mir ermöglichte, unter viel einfacheren Bedingungen die eigentümliche Wirkung der Alkalien zu studieren. Ich beobachtete, dass reines Aceton, mit verdünntem Alkali versetzt, eine starke, zeitlich verlaufende Kontraktion aufweist, was auf einen Reaktionsvorgang

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2342; **14**, 574; **14**, 1459.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2468.

[3]) Geigy und Königs, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2406. — Einhorn und Diehl, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2320. — Einhorn und Gehrenbeck, Lieb. Ann. **253**, 353. — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2583. — Knoevenagel, Lieb. Ann. **281**, 28. — Paweck, Dissert., Heidelberg 1895.

hindeutet. Inzwischen fand ich in den Arbeiten von W. Heintz[1]) fördernde Angaben, nämlich die, dass rohes Aceton, mit Kalilauge vom spez. Gew. 1·25 — 1·3 behandelt, ein Gemisch von Körpern lieferte, deren hauptsächliche Bestandteile Mesityloxyd und noch ein anderer höher siedender Stoff waren. Die Elementaranalyse dieses letzteren ergab dieselbe prozentische Zusammensetzung an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wie die des Acetons, und so glaubte Heintz, auf Grund des hohen Siedepunktes, dass dieser Stoff ein Polymerisationsprodukt des Acetons ist. Diese Vermutung wurde durch weitere Arbeiten von W. Heintz[2]) über das Diacetonamin bestätigt, indem er durch Behandlung dieses letzteren mit salpetriger Säure Diacetonalkohol erhielt, welchen er mit dem früher erhaltenen Polyaceton identifizieren konnte. Auf Grund der Konstitutionsformel des Diacetonamins: $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2NH_2$, und des Mesityloxyds, $CH_3.CO.CH{=}C(CH_3)_2$, welch letzteres aus dem Diacetonalkohol durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung entsteht, ist die des Diacetonalkohols folgende: $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$.

### 2. Qualitative Untersuchungen.

Die von mir über diese Kondensation des Acetons gemachten Erfahrungen bestätigen und erweitern das obige Thatsachenmaterial. Zunächst gelang es mir, durch Behandlung des Acetons mit konzentrierter Natronlauge den Diacetonalkohol zu erhalten, wobei es gleichgültig war, ob ich rohes oder möglichst reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton zu den präparativen Arbeiten anwandte. Im allgemeinen schlug ich folgendes Verfahren ein. Aceton wurde in Portionen zu etwa 200 g mit möglichst konzentrierter Natronlauge zunächst etwa 30 Stunden bei Zimmertemperatur, dann aber bei 0° einige 20 Stunden behandelt. Nach dieser Zeit wurde bei möglichst tiefer Temperatur Kohlensäure eingeleitet. Nachdem sämtliche Natronlauge zu einem festen Brei von Karbonat erstarrt und das Gemisch noch einige Zeit — etwa über Nacht — stehen gelassen worden war, wurde die Flüssigkeit abgesogen und zunächst auf dem Wasserbade destilliert. Hier ging fast sämtliches Aceton über; der Rest wurde über freier Flamme destilliert. Bei dieser letzten Destillation ging zunächst ein Gemisch von Wasser und Aceton über, dann aber stieg die Temperatur bis über 160°, und die zurückgebliebene Flüssigkeit destillierte nun bei einer ziemlich konstanten Temperatur. Diese letzte Fraktion gab dann

[1]) Lieb. Ann. **169**, 114. [2]) Lieb. Ann. **178**, 342.

nach mehrmaliger Fraktionierung unter vermindertem Drucke eine beträchtliche Portion des unter Atmosphärendruck, zwischen 164—166°, siedenden Diacetonalkohols. Die Ausbeute betrug etwa 14% der ursprünglich angewandten Acetonmenge. Für die Darstellung des Präparates erachte ich zunächst die Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen von Alkali für wesentlich, da der Diacetonalkohol in Wasser leicht löslich ist und dadurch seine Trennung nach der Entfernung des überschüssigen Acetons erschwert wird. Eine weitere Bedingung ist das Arbeiten bei tiefen Temperaturen, aus Gründen, auf welche ich im Folgenden noch zurückkommen werde. Wird Aceton längere Zeit mit Alkali behandelt, so geht ein grosser Teil des Diacetonalkohols in Mesityloxyd über. Diese Umwandlung wird beschleunigt, falls man das mit Alkali behandelte Aceton direkt, ohne vorherige Ausscheidung des Alkali durch Kohlensäure, auf dem Wasserbade destilliert.

Die Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol ist eine unvollständige Reaktion. Es wird bei Zimmertemperatur nur ein kleiner Teil der gesamten Acetonmenge umgewandelt, und eine weitere Behandlung mit Alkali führt zur allmählichen Umwandlung des Diacetonalkohols in Mesityloxyd. Es war somit zu erwarten, dass zwischen den beiden Stoffen — Aceton und Diacetonalkohol — ein Gleichgewichtszustand sich herstellt, und dass man reinen Diacetonalkohol umgekehrt in Aceton spalten kann. In der That, versetzt man den Alkohol mit Alkali, so tritt sofort die Bildung des Acetons ein, das durch die Jodoformreaktion leicht nachzuweisen ist. Dieser letzte Vorgang wird von einer beträchtlichen Dilatation begleitet.

Fassen wir obige Thatsachen zusammen, so sehen wir, dass Diacetonalkohol das primäre Produkt der Acetonkondensation ist; Mesityloxyd entsteht erst durch eine sekundäre Wasserabspaltung[1]). Der Widerspruch, der durch die Behauptung von Heintz entsteht, dass Diacetonalkohol nur aus rohem Aceton gebildet werde, ist am einfachsten durch seine von der meinigen etwas abweichende Darstellungsmethode zu erklären. Beide Vorgänge, sowohl die Kondensation des Acetons, wie auch die reziproke Spaltung des Diacetonalkohols zu Aceton werden augenscheinlich von Alkalien katalytisch beschleunigt.

Die Eigenschaften des Diacetonalkohols sind von Heintz beschrieben worden. Ich möchte deshalb dieselben nur noch durch einige eigene Beobachtungen ergänzen. Der Siedepunkt des Diacetonalkohols

[1]) Die Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol ist ein der Aldolkondensation analoger Vorgang. Es tritt hier ausser einer Addition zweier Acetonmoleküle noch die Enolisation einer von den beiden Karbonylgruppen ein.

liegt nach meinen Beobachtungen etwas höher, zwischen 164 und 166°. Er ist bei Atmosphärendruck schwer scharf zu bestimmen, da, wie es scheint, der Alkohol bei dieser Temperatur eine teilweise Zersetzung erleidet. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzollösung ergab den Wert 121·6. Nach der kryoskopischen Methode in wässeriger Lösung ergaben drei Bestimmungen die Werte: 116·2, 115·3, 115·2. Der theoretische Wert ist **116**.

Die Verbrennungswärme ist in drei Bestimmungen zu 3609, 3589 und 3595 J[1]) (Kilo-Joule) [8628, 8580 und 8594 K] im Mittel 3598 J [8601 K] gefunden worden.

Das spezifische Gewicht des Diacetonalkohols bei 0° ist 0·9555.

## B.

## Chemisches Gleichgewicht.

### 1. Methode der Untersuchung.

Es handelte sich zunächst um die Ermittelung der Gesetze, welche das chemische Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol beherrschen. Da das fragliche System aus den vier Komponenten: Aceton, Diacetonalkohol, Wasser und Alkali besteht, von denen nur die beiden ersteren der Reaktionsgleichung gemäss am Gleichgewichte teilnehmen, so musste zunächst das Konzentrationsverhältnis des Acetons und Diacetonalkohols bei einer gegebenen Wasser- und Alkalimenge ermittelt werden. Nach folgeweiser Änderung der beiden anderen Komponenten des Systems konnte man alsdann den Einfluss derselben auf das Gleichgewicht erfahren.

Eine brauchbare analytische Methode zur Bestimmung der im Gleichgewicht vorhandenen Aceton- und Diacetonalkoholmengen stand mir nicht zu Gebote. Es wurde deshalb, auf Vorschlag des Herrn Dr. Bredig, ein indirektes Verfahren eingeschlagen, welches auf Grund des grossen, etwa 16% betragenden Unterschiedes der spezifischen Gewichte des Acetons und Diacetonalkohols angewandt werden konnte. Das spezifische Gewicht des Acetons ist bei 25° 0·7863, das des Diacetonalkohols bei 25° 0·9306.

Es wurden nun Gemische von Aceton und Diacetonalkohol von bekannter Zusammensetzung hergestellt, mit Alkalilösung versetzt und im Dilatometer auf Kontraktion oder Dilatation untersucht. Auf solche Weise konnte man unter Konstanthalten der Wasser- und Alkalimenge in jeder ein-

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.), Seite 88.

zelnen Versuchsreihe dasjenige Verhältnis des Diacetonalkohols zum Aceton ermitteln, bei welchem eine Kontraktion, also eine weitere Kondensation des Acetons stattfindet. Bei weiterer Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses der beiden ineinander umwandelbaren Stoffe zu Gunsten des Diacetonalkohols konnte auch dasjenige Konzentrationsverhältnis bestimmt werden, bei welchem eine Dilatation, also die Spaltung des Diacetonalkohols eintrat. Auf diese Weise wurden die äusseren Grenzen festgestellt, zwischen welchen dasjenige Konzentrationsverhältnis der beiden Stoffe liegen musste, bei welchem weder eine Kontraktion, noch eine Dilatation eintrat, welches also dem Gleichgewichtspunkte bei den gegebenen Bedingungen entsprach. Dieses Konzentrationsverhältnis wurde durch folgeweise Verengung der beiderseitigen Grenzen ermittelt. Zunächst wurde dabei so verfahren, dass auf beiden Seiten in der Nähe des Gleichgewichtspunktes je zwei unabhängige Bestimmungen der Geschwindigkeit der Volumänderung ausgeführt wurden. Aus zwei Versuchen, bei welchen also die Volumänderung in demselben Sinne erfolgt war, wurde auf den Gleichgewichtspunkt extrapoliert. Auf diese Weise erhielt man für das Gleichgewichtsverhältnis bei gegebenen Bedingungen je zwei unabhängige Werte. Die Extrapolation auf den Gleichgewichtspunkt erfolgte unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Volumänderung proportional war der Entfernung von dem Gleichgewichtspunkt, welche Annahme in der unmittelbaren Nähe desselben zulässig ist. Zur Berechnung der Ergebnisse wurde die Formel $\frac{p+x}{x}=\frac{a}{b}$ benutzt. $a$ und $b$ sind die Zahlen der in einer gewissen Zeiteinheit (30 Minuten) durchmessenen Teilstriche der Dilatometerskala; $p+x$ und $x$ sind die Abstände vom Gleichgewichte, ausgedrückt in Prozentgehalt an Diacetonalkohol. Der bei weitem grösste Teil der Gleichgewichtskonzentrationen ist nach dieser Extrapolationsmethode berechnet worden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die mit dieser Methode erhaltenen Zahlen nicht die erwünschte Genauigkeit besassen. Ich wandte infolgedessen in den weiteren Untersuchungen eine einfachere und weniger zeitraubende Methode an. Sie bestand darin, dass ich durch einige Orientierungsversuche bei gegebenen Bedingungen, von beiden Seiten an den gesuchten Gleichgewichtspunkt heranzukommen suchte, indem ich die hergestellten Gemische rein qualitativ auf Kontraktion eventuell Dilatation untersuchte. Zwei benachbarte Gemische, von denen eins sicher eine Kontraktion, das andere eine Dilatation aufwies, wurden zur Interpolation auf den Gleichgewichtspunkt benutzt und als solcher der Mittelwert genommen.

Die Resultate dieser Methode zeigen eine viel bessere Übereinstimmung und erlauben eine schärfere Prüfung der untersuchten Fragen.

Bei obigen Untersuchungen wurde ein Dilatometer benutzt, dessen Gestalt nebenbei abgebildet ist (Fig. 1). Es bestand aus einem cylindrischen, in eine Kapillare auslaufenden Dilatometergefäss von etwa 12 bis 13 ccm Inhalt. Unten wurde eine kurze Kapillare mit Glashahn angeschmolzen; die obere Kapillare, deren Volum etwa 2% des Gesamtvolums betrug, endigte mit einer trichterförmigen Erweiterung von etwas grösserem Voluminhalte als das Dilatometergefäss selbst. Die Füllung des Dilatometers geschah auf solche Weise, dass zunächst die untere Kapillare durch einen starken Gummischlauch mit einem Quecksilberbehälter verbunden wurde. Durch Öffnen des Glashahns wurde das Dilatometer bis zum Trichter mit Quecksilber gefüllt, der Hahn geschlossen und die Versuchsflüssigkeit in den Trichter hineingebracht. Durch Regulierung des Hahnes und des Quecksilberniveaus konnte die Versuchsflüssigkeit in das Dilatometer eingeführt werden, wobei der obere Meniskus derselben in der Kapillare auf eine bestimmte Marke gestellt wurde, es wurde aber darauf geachtet, dass etwas Quecksilber über dem Glashahne zurückblieb, damit die Flüssigkeit mit dem letzteren nicht in Berührung kam. Diese Vorsichtsmassregel verhinderte das Hineinziehen der Flüssigkeit zwischen die Hahnwände und gewährte einen sicheren Abschluss des Dilatometers. Nach der Füllung wurde der Apparat schnell in den Thermostaten gebracht und der Dampfraum über dem Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare durch einen Tropfen Quecksilber abgeschlossen, um das Nachfliessen und eine Verdampfung zu verhindern. Die benutzte Form des Dilatometers erlaubte eine schnelle Füllung von zwei, höchstens drei Minuten Dauer. Nach zehn Minuten, von dem Momente der Vermischung mit Alkalilösung an, erfolgte die erste Ablesung, jede folgende nach 30 Minuten. Die Dilatometerskala war eine willkürliche. Alle im Folgenden verzeichneten Gleichgewichtsmessungen wurden bei einer Temperatur von 25·2° ausgeführt.


Fig. 1.

In allen Versuchen wurde reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton (von Kahlbaum) verwendet; es wurde aber vorher mittels Durchleiten von kohlensäurefreier Luft unter Kühlung in einer Kältemischung von Kohlensäure befreit, da es sich herausstellte, dass Aceton diese in hohem Masse absorbiert. Die Herstellung des Diacetonalkohols geschah von mir selber nach der oben beschriebenen Methode.

Die angewandten Alkalilösungen wurden möglichst sorgfältig kohlensäurefrei dargestellt.

## 2. Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 1 verzeichnet. Die Werte sind nach der ersten Extrapolationsmethode berechnet. Es wurden 25 g der Aceton-Diacetonalkoholmischung mit 1 ccm Natronlauge, der Reihe nach 0·2, 0·1 und 0·05 normal, versetzt, wodurch die Lösung in Bezug auf das umwandelbare System 96%ig war.

Tabelle 2 enthält Versuche, bei denen 21 g der Aceton-Diacetonalkoholmischung mit 5 ccm 0·2, 0·04, 0·02 und 0·01 normaler Natronlauge vermischt wurden. Die Lösung ist in Bezug auf Aceton und Diacetonalkohol 80·8%ig. Alle Versuche wurden nach der ersten Methode berechnet.

In der folgenden Tabelle 3 sind Versuche zusammengestellt, bei denen das System in Bezug auf den umwandelbaren Bestandteil 61·5%ig war, indem jedesmal 16 g Aceton-Diacetonmischung mit 10 ccm 0·1, 0·02, 0·01, 0·005 normaler Natronlauge versetzt wurden.

Die Tabellen 4, 5 und 6 enthalten Resultate, die nach der zweiten Methode durch Interpolation aus Versuchen mit Natronlauge, Tetraäthylammoniumhydroxyd und Triäthylamin berechnet wurden.

Es wurden 6·665 g Aceton-Diacetonalkoholmischung mit 10 ccm Alkalilösung versetzt. Die Lösung war deshalb in Bezug auf das umwandelbare Gemisch 40%ig. Die Titer der angewandten Natronlauge und des Tetraäthylammoniumhydroxyds waren nacheinander: 0·2, 0·1, 0·05, 0·02 und 0·01. Mit Triäthylamin wurde nur eine Beobachtung unter obigen Bedingungen gemacht, wobei der ursprüngliche Titer des Alkalis 0·9 war.

Versuche mit Piperidin und Ammoniak sind in den Tabellen 7 und 8 verzeichnet. Diese Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie diejenigen der Tabellen 4, 5 und 6 ausgeführt, aber nach der ersten Methode berechnet. Mit Piperidin wurde nur eine Versuchsreihe bei dem ursprünglichen Titer 0·2 gemacht. Der ursprüngliche Titer des Ammoniaks musste wegen des langsamen Verlaufes der Volumänderungen sehr hoch gehalten werden: er war bei zwei Versuchsreihen zweifach und einfach normal.

## Tabelle 1.

### Versuche mit 96%iger Lösung; $v = 0{\cdot}1495$.

a. Dilatation.

| Titer der $NaOH$ im Gemisch | | | | | | | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0062 | 13% Alkohol 87% Aceton Dilatometer II. | | 12·5% Alkohol 87·5% Aceton Dilatometer II. | | 13% Alkohol 87% Aceton Dilatometer II. | | 12·5% Alkohol 87·5% Aceton Dilatometer II. | | aus No. 1 und 2 12·4% Alkohol 87·6% Aceton | 0·142 | 0·0241 |
| | 1. | | 2. | | 3. | | 4. | | | | |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | 11·8 | 30 | 2·0 | 30 | 5·8 | 30 | 2·3 | aus No. 3 und 4 12·1% Alkohol 87·5% Aceton | 0·138 | 0·0234 |
| | 60 | 20·6 | 60 | 4·7 | 60 | 10·2 | 60 | 5·0 | | | |
| | 90 | 26·4 | 90 | — | 90 | 14·0 | 90 | 6·8 | | | |
| | | | 120 | 7·0 | 120 | 16·9 | 120 | 7·7 | | | |
| 0·0031 | 13% Alkohol 87% Aceton Dilatometer I. | | 12·5% Alkohol 87·5% Aceton Dilatometer I. | | 14% Alkohol 86% Aceton Dilatometer II. | | 13% Alkohol 87% Aceton Dilatometer II. | | aus No. 7 und 8 11·6% Alkohol 88·4% Aceton | 0·131 | 0·0222 |
| | 7. | | 8. | | 9. | | 10. | | | | |
| | 30 | 7·6 | 30 | 5·4 | 30 | 15·0 | 30 | 4·6 | aus No. 9 und 10 12·5% Alkohol 87·5% Aceton | 0·143 | 0·0244 |
| | 60 | 17·5 | 60 | 11·2 | 60 | 26·9 | 60 | 9·1 | | | |
| | 90 | 21·7 | 90 | 13·4 | 90 | 36·0 | 90 | 12·2 | | | |
| | 120 | 25·5 | 120 | 16·4 | 120 | 43·3 | 120 | 15·3 | | | |
| 0·00155 | 13% Alkohol 87% Aceton | | 12·5% Alkohol 87·5% Aceton Dilatometer I. | | 13% Alkohol 87% Aceton | | | | aus No. 13 und 14 12·4% Alkohol 87·6% Aceton | 0·142 | 0·0241 |
| | 13. | | 14. | | 15. | | | | | | |
| | 30 | 14·1 | 30 | 1·5 | 30 | 9·7 | | | aus No. 14 und 15 12·4% Alkohol 87·6% Aceton | 0·142 | 0·0241 |
| | 60 | 25·4 | 60 | 4·4 | 60 | 16·9 | | | | | |
| | 90 | 33·8 | 90 | 6·8 | | | | | | | |
| | 120 | 38·2 | 120 | 8·7 | | | | | | | |

b. Kontraktion.

| Titer der $NaOH$ im Gemisch | | | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0062 | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·5 % Alkohol<br>88·5 % Aceton | | aus No. 5 und 6<br>11·8 % Alkohol<br>88·2 % Aceton | 0·134 | 0·0227 |
| | Dilato- | | meter II. | | | | |
| | 5. | | 6. | | | | |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | 10·1 | 30 | 2·2 | | | |
| | 60 | — | 60 | 3·3 | | | |
| | 90 | 22·1 | 90 | 3·9 | | | |
| | 120 | 26·9 | 120 | 4·8 | | | |
| 0·0031 | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·5 Alkohol<br>88·5 Aceton | | aus No. 11 und 12<br>12·0 % Alkohol<br>88·0 % Aceton | 0·136 | 0·0232 |
| | Dilato- | | meter I. | | | | |
| | 11. | | 12. | | | | |
| | 30 | 14·2 | 30 | 3·8 | | | |
| | 60 | 25·7 | 60 | 5·7 | | | |
| | 90 | 33·7 | 90 | 7·8 | | | |
| | 120 | 40·0 | 120 | 9·5 | | | |
| 0·00155 | 10·0 % Alkohol<br>90.0 % Aceton | | 11·5 % Alkohol<br>88·5 % Aceton | | aus No. 16 und 17<br>12·1 % Alkohol<br>87·9 % Aceton | 0·138 | 0·0234 |
| | Dilato- | | meter I. | | | | |
| | 16. | | 17. | | | | |
| | 30 | — | 30 | 4·6 | | | |
| | 60 | 21·8 | 60 | 6·4 | | | |
| | 90 | 29·3 | 90 | 8·1 | | | |
| | 120 | 36·0 | 120 | 9·4 | | | |

## Tabelle 2.

### Versuche mit 80·8%iger Lösung; $v = 0{\cdot}1723$.

a. Dilatation.

| Titer des $NaOH$ im Gemisch | | | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·032 | 14·0% Alkohol | 86·0% Aceton | 12·5% Alkohol | 87·5% Aceton | 12·1% Alkohol 87·9% Aceton | 0·138 | 0·0270 |
| | | Dilato | meter I | | | | |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | — | 30 | 8·1 | | | |
| | 60 | 48·1 | 60 | 10·4 | | | |
| | 90 | 51·4 | 90 | 11·0 | | | |
| | 120 | 52·4 | 120 | 10·9 | | | |
| 0·0064 | 14·0% Alkohol | 86·0% Aceton | 12·5% Alkohol | 87·5% Aceton | 12·3% Alkohol 87·7% Aceton | 0·140 | 0·0276 |
| | | Dilato | meter I | | | | |
| | 30 | 20·1 | 30 | 2·3 | | | |
| | 60 | 32·9 | 60 | 4·3 | | | |
| | 90 | 40·4 | 90 | 5·6 | | | |
| | 120 | 45·2 | 120 | 5·9 | | | |
| 0·0032 | 14·0% Alkohol | 86·0% Aceton | 13·5% Alkohol | 86·5% Aceton | 13·2% Alkohol 86·8% Aceton | 0·152 | 0·0302 |
| | | Dilato- | meter I | | | | |
| | 30 | 4·9 | 30 | 1·5 | | | |
| | 60 | 9·3 | 60 | 3·6 | | | |
| | 90 | 12·8 | 90 | 5·6 | | | |
| | 120 | 15·6 | 120 | 6·9 | | | |
| 0·0016 | 15·0% Alkohol | 85·0% Aceton | 14·0% Alkohol | 86·0% Aceton | 12·8% Alkohol 87·2% Aceton | 0·148 | 0·0290. |
| | | Dilato | meter I | | | | |
| | 30 | 2·9 | 30 | 1·9 | | | |
| | 60 | 4·9 | 60 | 2·5 | | | |
| | 90 | 6·1 | 90 | 3·6 | | | |
| | 120 | 6·9 | 120 | 4·3 | | | |

b. Kontraktion.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·032 | 10·0% Alkohol 90·0% Aceton | | 11·5% Alkohol 88·5% Aceton | | 12·3% Alkohol 87·7% Aceton | 0·140 | 0·0276 |
| | Dilato | | meter II | | | | |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | 24·5 | 30 | 8·8 | | | |
| | 60 | 33·2 | 60 | 11·9 | | | |
| | 90 | 36·2 | 90 | 12·9 | | | |
| | 120 | 37·0 | 120 | 14·3 | | | |
| 0·0064 | 10·0% Alkohol 90·0% Aceton | | 11·5% Alkohol 88·5% Aceton | | 12·5% Alkohol 87·5% Aceton | 0·143 | 0·0281 |
| | Dilato- | | meter II | | | | |
| | 30 | — | 30 | 8·2 | | | |
| | 60 | 36·1 | 60 | 12·2 | | | |
| | 90 | 38·4 | 90 | 15·1 | | | |
| | 120 | 43·0 | 120 | 17·0 | | | |
| 0.0032 | 10·0% Alkohol 90·0% Aceton | | 11·5% Alkohol 88·5% Aceton | | 13·3% Alkohol 86·7% Aceton | 0·153 | 0·0305 |
| | Dilato | | meter III | | | | |
| | 30 | 15·5 | 30 | 8·4 | | | |
| | 60 | 25·6 | 60 | 14·8 | | | |
| | 90 | 33·1 | 90 | 18·3 | | | |
| | 120 | 39·0 | 120 | 21·1 | | | |
| 0·0016 | 11·0% Alkohol 89·0% Aceton | | 12·0% Alkohol 88·0% Aceton | | 12·9% Alkohol 87·1% Aceton | 0·148 | 0·0293. |
| | Dilato | | meter III | | | | |
| | 30 | 3·2 | 30 | 1·4 | | | |
| | 60 | 5·7 | 60 | 2·5 | | | |
| | 90 | 7·0 | 90 | 3·3 | | | |
| | 120 | 8·3 | 120 | 4·0 | | | |

# Tabelle 3.

## Versuche mit 61·5 %iger Lösung; $v = 0·2174$.

a. Dilatation.

| Titer des $NaOH$ im Gemisch | | | | | | | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)\,v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·033 | 14·0 % Alkohol 86·0 % Aceton, Dilatometer II. | | | | 13·0 % Alkohol 87·0 % Aceton, Dilatometer II. | | | | 11·5 % Alkohol 88·5 % Aceton | 0·130 | 0·0319 |
| | Min. | Tlstr. | | | Min. | Tlstr. | | | | | |
| | 30 | 26·8 | | | 30 | 16·7 | | | | | |
| | 60 | 34·0 | | | 60 | 20·7 | | | | | |
| | 90 | 36·1 | | | 90 | 21·7 | | | | | |
| | 120 | 36·9 | | | 120 | 21·7 | | | | | |
| 0·0066 | 14·0 % Alkohol 86·0 % Aceton, Dilatometer I. | | | | 13·0 % Alkohol 87·0 % Aceton, Dilatometer I. | | | | aus Nr. 1 und 3: 12·1 % Alkohol 87·9 % Aceton | 0·138 | 0·0340 |
| | 1. | | 2. | | 3. | | 4. | | aus Nr. 2 und 4: 11·3 % Alkohol 88·7 % Aceton | 0·127 | 0·0312 |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | 20·7 | 30 | 14·6 | 30 | 8·6 | 30 | 9·5 | | | |
| | 60 | 33·4 | 60 | 26·0 | 60 | 16·1 | 60 | 16·6 | | | |
| | 90 | 42·8 | 90 | 35·2 | 90 | 21·4 | 90 | 22·2 | | | |
| | 120 | 50·6 | 120 | 42·4 | 120 | 25·6 | 120 | 26·5 | | | |
| 0·00165 | 14·0 % Alkohol 86·0 % Aceton, Dilatometer I. | | | | 13·0 % Alkohol 87·0 % Aceton, Dilatometer I. | | | | 12·1 % Alkohol 87·9 % Aceton | 0·138 | 0·0340 |
| | Min. | Tlstr. | | | Min. | Tlstr. | | | | | |
| | 30 | 5·4 | | | 30 | 2·3 | | | | | |
| | 60 | 8·0 | | | 60 | 3·7 | | | | | |
| | 90 | 10·2 | | | 90 | 5·0 | | | | | |
| | 120 | 11·9 | | | 120 | 5·6 | | | | | |

b. Kontraktion.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·033 | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·0 % Alkohol<br>89·0 % Aceton | | 11·2 % Alkohol<br>88.8 % Aceton | 0·126 | 0·0309 |
| | Dilato | | meter I. | | | | |
| | Min. | Tlstr. | Min. | Tlstr. | | | |
| | 30 | 13·9 | 30 | 2·1 | | | |
| | 60 | 17·9 | 60 | 3·2 | | | |
| | 90 | 19·4 | 90 | 3·5 | | | |
| | 120 | 19·8 | 120 | 4·2 | | | |
| 0·0066 | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·0 % Alkohol<br>89·0 % Aceton | | 11·5 % Alkohol<br>88·5 % Aceton | 0·130 | 0·0319 |
| | Dilato | | meter III. | | | | |
| | 30 | 5·8 | 30 | 2·3 | | | |
| | 60 | 10·3 | 60 | 3·7 | | | |
| | 90 | 13·5 | 90 | 4·2 | | | |
| | 120 | 15·6 | 120 | 4·8 | | | |
| 0·0033 | 9·0 % Alkohol<br>91·0 % Aceton | | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·7 % Alkohol<br>88·3 % Aceton | 0·133 | 0.0326 |
| | Dilato | | meter III. | | | | |
| | 30 | 5·3 | 30 | 3·4 | | | |
| | 60 | 9·8 | 60 | 6·2 | | | |
| | 90 | 13·4 | 90 | 8·3 | | | |
| | 120 | 16·4 | 120 | 9·8 | | | |
| 0·00165 | 9·0 % Alkohol<br>91·0 % Aceton | | 10·0 % Alkohol<br>90·0 % Aceton | | 11·3 % Alkohol<br>88.7 % Aceton | 0·127 | 0·0312 |
| | Dilato | | meter III. | | | | |
| | 30 | 2·4 | 30 | 1·2 | | | |
| | 60 | 4·7 | 60 | 2·5 | | | |
| | 90 | 6·4 | 90 | 3·7 | | | |
| | 120 | 7·3 | 120 | 4·4 | | | |

Tabelle 4.

Versuche mit 40%iger Lösung. $v = 0·3195$ Liter.

| Titer des $NaOH$ im Gemisch | Dilatation | Kontraktion | Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·109 | 9·4% Alkohol 90·6% Aceton | 8·6% Alkohol 91·4% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 0·099 | 0·0347 |
| 0·0545 | 9·2% Alkohol 90·8% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·1% Alkohol 90·9% Aceton | 0·100 | 0·0352 |
| 0·0272 | 9·2% Alkohol 90·8% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·1% Alkohol 90·9% Aceton | 0·100 | 0·0352 |
| 0·0109 | 9·2% Alkohol 90·8% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·1% Alkohol 90·9% Aceton | 0·100 | 0·0352 |
| 0·00545 | 9·2% Alkohol 90·8% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·1% Alkohol 90·9% Aceton | 0·100 | 0·0352 |
| | | | Mittelwerte: | 0·100 | 0·0351 |

Tabelle 5.

Versuche mit 40%iger Lösung. $v = 0·3195$ Liter.

| Titer des $N(C_2H_5)_4OH$ im Gemisch | Dilatation | Kontraktion | Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·109 | 9·4% Alkohol 90·6% Aceton | 8·6% Alkohol 91·4% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 0·099 | 0·0347 |
| 0·0545 | 9·3% Alkohol 90·7% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·15% Alkohol 90·85% Aceton | 0·101 | 0·0354 |
| 0·0272 | 9·3% Alkohol 90·7% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·15% Alkohol 90·85% Aceton | 0·101 | 0·0354 |
| 0·0109 | 9·3% Alkohol 90·7% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·15% Alkohol 90·85% Aceton | 0·101 | 0·0354 |
| 0·00545 | 9·2% Alkohol 90·8% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·1% Alkohol 90·9% Aceton | 0·100 | 0·0352 |
| | | | Mittelwerte: | 0·100 | 0·0352 |

Tabelle 6.

Versuche mit 40%iger Lösung. $v = 0·3195$ Liter.

| Titer des $N(C_2H_5)_3$ | Dilatation | Kontraktion | Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·49 | 9·5% Alkohol 90·5% Aceton | 9·0% Alkohol 91·0% Aceton | 9·25% Alkohol 90·75% Aceton | 0·102 | 0·0359 |
| | | | Mittelwerte: | 0·102 | 0·0359 |

## Tabelle 7.

### Versuche mit 40%iger Lösung. $v = 0{\cdot}3195$.

a. Dilatation.

| Titer des Piperidins im Gemisch | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·109 | 11% Alkohol<br>89% Aceton<br>Dilato<br>Stunden Tlstr.<br>6 8·6 | 10% Alkohol<br>90% Aceton<br>meter I.<br>Stunden Tlstr.<br>6 3·0 | 9·5% Alkohol<br>90·5% Aceton | 0·105 | 0·0370 |

b. Kontraktion.

| Titer des Piperidins im Gemisch | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·109 | 8% Alkohol<br>92% Aceton<br>Dilato-<br>Stunden Tlstr.<br>6 6·0 | 8·5% Alkohol<br>91·5% Aceton<br>meter III.<br>Stunden Tlstr.<br>6 4·3 | 9·7% Alkohol<br>90·3% Aceton | 0·107 | 0·0380 |

## Tabelle 8.

### Versuche mit 40%iger Lösung. $v = 0{\cdot}3195$.

a. Dilatation.

| Titer des $NH_3$ im Gemisch | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·09 | 12% Alkohol<br>88% Aceton<br>Dilato<br>Min. Tlstr.<br>30 1·2<br>60 1·6<br>90 2·1<br>120 2·4 | 11·0% Alkohol<br>89·0% Aceton<br>meter I<br>Min. Tlstr.<br>30 0·8<br>60 0·6<br>90 —<br>120 1·0 | 9·9% Alkohol<br>90·1% Aceton | 0·110 | 0·0390 |

b. Kontraktion.

| Titer des $NH_3$ im Gemisch | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·09 | 4% Alkohol<br>96% Aceton<br>Dilato<br>Min. Tlstr.<br>30 1·1<br>60 1·8<br>90 3·2<br>120 4·5 | 6% Alkohol<br>94% Aceton<br>meter III<br>Min. Tlstr.<br>30 0·4<br>60 1·2<br>90 2·1<br>120 3·0 | 9·9% Alkohol<br>90·1% Aceton | 0·110 | 0·0390 |
| 0·545 | 7·5% Alkohol<br>92·5% Aceton<br>Dilato<br>Stunden Tlstr.<br>16 9·8 | 8% Alkohol<br>92% Aceton<br>meter III<br>Stunden Tlstr.<br>16 7·6 | 9·7% Alkohol<br>90·3% Aceton | 0·107 | 0·0380 |

## Tabelle 9. Versuche mit 23 %iger Lösung; $v = 0.5327$.

a. Dilatation.

| Titer des $NaOH$ im Gemisch | Versuche | | | Extrapolierte Werte für den Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·145 | 8·0 % Alkohol 92·0 % Aceton<br>Dilatometer II.<br>1.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 5·2<br>60 — 5.8<br>90 — 6·0<br>120 — 6·0 | 7·0 % Alkohol 93·0 % Aceton<br>Dilatometer II.<br>2.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 3·6<br>60 — 3·9<br>90 — 4·0<br>120 — 4·0 | | aus No. 1 und 2<br>5·0 % Alkohol<br>95·0 % Aceton | 0·053 | 0·0295 |
| 0·0725 | 7·0 % Alkohol<br>93·0 % Aceton<br>Dilatometer I.<br>5.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 11·2<br>60 — 13·0<br>90 — 13·3<br>120 — 13·4 | 6·0 % Alkohol<br>94·0 % Aceton<br>Dilatometer I.<br>6.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 1·2<br>60 — 1·3<br>90 — 1·3<br>120 — 1·3 | 6·5 % Alkohol<br>93·5 % Aceton<br>Dilatometer I.<br>7.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 2·6<br>60 — 2·7<br>90 — 2·8<br>120 — 2·9 | aus No. 5 und 6<br>5·9 % Alkohol<br>94·1 % Aceton<br>aus No. 5 und 7<br>6·3 % Alkohol<br>93·7 % Aceton<br>aus No. 6 und 7<br>5·6 % Alkohol<br>94·4 % Aceton | 0·063<br><br><br><br>0·067<br><br><br>0·059 | 0·0355<br><br><br><br>0·0382<br><br><br>0·0335 |
| 0·0362 | 8·0 % Alkohol 92·0 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>10.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 5·0<br>60 — 7·0<br>90 — 7·9<br>120 — 8·1 | 7·5 % Alkohol 92·5 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>11.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 4·1<br>60 — 6·1<br>90 — 7·0<br>120 — 7·1 | | aus No. 10 und 11<br>5·3 % Alkohol<br>94·7 % Aceton | 0·056 | 0·0315 |
| 0·0145 | 8·0 % Alkohol 92·0 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>14.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 3·0<br>60 — 5·5<br>90 — 6·9<br>120 — 7·9 | 7·0 % Alkohol 93·0 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>15.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 1·5<br>60 — 2·2<br>90 — 2·8<br>120 — 3·2 | 16.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 1·9<br>60 — 2·9<br>90 — 3·4<br>120 — 4·0 | aus No. 14 und 15<br>6·2 % Alkohol<br>93·8 % Aceton<br>aus No. 14 und 16<br>6·0 % Alkohol<br>94·0 % Aceton | 0·066<br><br><br><br>0·064 | 0·0375<br><br><br><br>0·0362 |
| 0·0072 | 8·0 % Alkohol 92·0 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>19.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 1·4<br>60 — 3·3<br>90 — 4·5<br>120 — [illegible] | 7·0 % Alkohol 93·0 % Aceton<br>Dilatometer III.<br>20.<br>Min. — Tlstr.<br>30 — 1·2<br>60 — 2·5<br>90 — 3·1<br>120 — [illegible] | | aus No. 19 und 20<br>5·3 % Alkohol<br>94·7 % Aceton | 0·056 | 0·0315 |

b. Kontraktion.

b. Kontraktion.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·145 | 4·0 % Alkohol<br>96·0 % Aceton<br>3. Dilato<br>Min. Tlstr.<br>30 4·3<br>60 4·4<br>90 4·4<br>120 4·4 | 5·0 % Alkohol<br>95·0 % Aceton<br>meter II. 4.<br>Min. Tlstr.<br>30 1·8<br>60 1·7<br>90 1·8<br>120 1·8 | aus No. 3 und 4<br>5·7 % Alkohol<br>94·3 % Aceton | 0·060 | 0·0342 |
| 0·0725 | 3·0 % Alkohol<br>97·0 % Aceton<br>8. Dilato<br>30 11·1<br>60 13·1<br>90 13·5<br>120 13·6 | 4·5 % Alkohol<br>95·5 % Aceton<br>meter III. 9.<br>30 5·7<br>60 6·5<br>90 6·9<br>120 7·0 | aus No. 8 und 9<br>6·1 % Alkohol<br>93·9 % Aceton | 0·065 | 0·0368 |
| 0·0362 | 4·0 % Alkohol<br>96·0 % Aceton<br>12. Dilato<br>30 6·3<br>60 10·2<br>90 11·7<br>120 12·5 | 5·0 % Alkohol<br>95·0 % Aceton<br>meter I. 13.<br>30 4·2<br>60 6·2<br>90 7·1<br>120 7·8 | aus No. 12 und 13<br>6·6 % Alkohol<br>93·4 % Aceton | 0·071 | 0·0402 |
| 0·0145 | 4·0 % Alkohol<br>96·0 % Aceton<br>17. Dilato<br>30 4·8<br>60 9·0<br>90 11·7<br>120 13·4 | 5·0 % Alkohol<br>95·0 % Aceton<br>meter I. 18.<br>30 1·7<br>60 3·2<br>90 4·8<br>120 5·9 | aus No. 17 und 18<br>5·7 % Alkohol<br>94·3 % Aceton | 0·060 | 0·0342 |
| 0·0072 | 4·0 % Alkohol<br>96·0 % Aceton<br>21. Dilato<br>30 2·7<br>60 5·0<br>90 7·2<br>120 9·0 | 5·0 % Alkohol<br>95·0 % Aceton<br>meter I. 22.<br>30 1·5<br>60 3·8<br>90 3·9<br>120 4·9 | aus No· 21 und 22<br>6·2 % Alkohol<br>93·8 % Aceton | 0·066 | 0·0375 |

In der Tabelle 9 sind Versuche mit 23%iger wässeriger Lösung des umwandelbaren Systems verzeichnet. Es wurden 3 g der Mischung mit 10 ccm 0·2, 0·1, 0·05, 0·02 und 0·01 normaler Natronlauge versetzt und die Resultate aus der Geschwindigkeitsdifferenz nach der ersten Methode berechnet.

Schliesslich enthält Tabelle 10 Versuche mit einer 20%igen wässerigen Lösung, die nach der zweiten Methode berechnet wurden. Bei Ausführung derselben wurden 2·5 g der Aceton-Diacetonalkoholmischung mit 10 ccm Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzt. Der ursprüngliche Titer desselben war 0·1, 0·05, 0·02 und 0·01.

Tabelle 10.

Versuche mit 20%iger Lösung. $v = 0{\cdot}6102$ Liter.

| Titer des $N(C_2H_5)_4OH$ im Gemisch | Dilatation | Kontraktion | Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·076 | 5·8% Alkohol 94·2% Aceton | 5·0% Alkohol 95·0% Aceton | 5·4% Alkohol 94·6% Aceton | 0·057 | 0·0368 |
| 0·038 | 5·7% Alkohol 94·3% Aceton | 5·0% Alkohol 95·0% Aceton | 5·35% Alkohol 94·65% Aceton | 0·057 | 0·0364 |
| 0·0152 | 5·8% Alkohol 94·2% Aceton | 5.0% Alkohol 95·0% Aceton | 5·4% Alkohol 94·6% Aceton | 0·057 | 0·0368 |
| 0·0076 | 5·8% Alkohol 94·2% Aceton | 5·0% Alkohol 95·0% Aceton | 5·4% Alkohol 94·6% Aceton | 0·057 | 0·0368 |
| | | | Mittelwerte | 0·057 | 0·0367 |

### 3. Diskussion der Resultate.

#### a. Gleichgewichtskonstante.

Der reversible Vorgang der Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol und der Spaltung dieses Alkohols zu Aceton wird durch die Gleichung $2\ CH_3.CO.CH_3 \rightleftarrows CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2OH$ ausgedrückt. Die Anwendung des Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetzes auf diesen speziellen Fall verlangt, dass $\frac{C_I}{C_{II}^2} = K$ ist, wo $C_I$ die Konzentration des Alkohols, $C_{II}$ diejenige des Acetons bedeutet. Die Konstante $K$ ist noch eine Funktion der Temperatur und in diesem speziellen Falle noch des Druckes. Bekanntlich ist aber diese Gleichung nur auf sehr verdünnte Systeme streng anwendbar, denn die Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe ist nur in solchen Systemen ein Ausdruck der aktiven Mengen dieser Stoffe.

Die Messungen, die ich über das obengenannte chemische Gleichgewicht angestellt habe, erstreckten sich auf ein ziemlich weites Konzentrationsgebiet. Wegen der Mängel der Methode, welche bei weitergehenden Verdünnungen an Genauigkeit sehr einbüsste, musste ich mich notgedrungen auf die Untersuchung von ziemlich konzentrierter Lösungen beschränken. Ich betrachte deswegen meine Untersuchungen, das chemische Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol festzustellen, nur als Orientierungsversuche, welche jedoch sehr geeignet sind, ein angenähertes Bild der hier thatsächlich obwaltenden Verhältnisse zu geben.

Ich habe der Guldberg-Waageschen Gleichgewichtsformel in den vorhergehenden Tabellen die Form:

$$\frac{(1-x)v}{x^2} = K$$

gegeben, welche analog dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte ist. Hierin bedeutet $x$ den Spaltungsgrad des Diacetonalkohols d. h. denjenigen Bruchteil des Diacetonalkohols, welcher beim Gleichgewicht in Aceton gespalten ist. $v$ ist das Volum in Litern, in welchem 1 Mol. Diacetonalkohol gelöst ist, wobei die jeweilig vorhandene Acetonmenge mit dem doppelten Molekulargewicht als Diacetonalkohol in Berechnung genommen wurde. Der Übersicht halber habe ich die Mittelwerte aus den einzelnen Versuchsreihen in der Tabelle 11 zusammengestellt. Die Werte der Konzentrationsverhältnisse beider am Gleichgewicht beteiligten Stoffe sind in der Spalte $\frac{C_I}{C_{II}}$ verzeichnet. $C_I$ bezieht sich auf Diacetonalkohol, $C_{II}$ auf Aceton. Die Werte für den Ausdruck $\frac{(1-x)v}{x^2}$ bleiben mit der Verdünnung des Systems von $v = 0{\cdot}1495$ bis $v = 0{\cdot}6102$ Liter keineswegs konstant. Dasselbe gilt für die Werte des Verhältnisses $\frac{C_I}{C_{II}}$. Während jedoch diese letzteren mit der Verdünnung des Systems von 0·139 bis 0·057, also fast um 60 % abnehmen, steigen die Werte für $\frac{(1-x)v}{x^2}$ mit der Verdünnung, allerdings in viel geringerem Masse, nur um etwa 36 %, in dem betreffenden Intervall. Das graphische Bild, bei welchem auf der Abscissenaxe die Volumina, auf der Ordinatenaxe die Werte der Gleichgewichtskonstanten $K$ aufgetragen sind (siehe Fig. 2), stellt eine Kurve dar, welche anfänglich einen ziemlich steil aufsteigenden Verlauf nimmt, dann flach wird, um sich endlich einem höchsten Werte asymptotisch zu nähern.

Tabelle 11.

Gesamtergebnis der Gleichgewichts-

| Versuche mit 96 %iger Lösung $v = 0{\cdot}1495$ Liter | | | Versuche mit 80·8 %iger Lösung $v = 0{\cdot}1723$ Liter | | | Versuche mit 61·5 %iger Lösung $v = 0{\cdot}2174$ Liter | | | Versuche mit | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Titer der $NaOH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer der $NaOH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer der $NaOH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer der $NaOH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer des $N(C_2H_5)_4OH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
| 0·0062 | 0·138 | 0·0234 | 0·032 | 0·139 | 0·0273 | 0·033 | 0·128 | 0·0314 | 0·109 | 0·099 | 0·0347 | 0·109 | 0·099 | 0·0347 |
| 0·0031 | 0·137 | 0·0233 | 0·0064 | 0·142 | 0·0278 | 0·0066 | 0·132 | 0·0324 | 0·0545 | 0·100 | 0·0352 | 0·0545 | 0·101 | 0·035 |
| 0·00155 | 0·141 | 0·0239 | 0·0032 | 0·153 | 0·0303 | 0·0033 | 0·133 | 0·0326 | 0·0272 | 0·100 | 0·0352 | 0·0272 | 0·101 | 0·035 |
| | | | 0·0016 | 0·148 | 0·0291 | 0·00165 | 0·133 | 0·0326 | 0·0109 | 0·100 | 0·0352 | 0·0109 | 0·101 | 0·035 |
| | | | | | | | | | 0·00545 | 0·100 | 0·0352 | 0·00545 | 0·100 | 0·035 |
| M.-W. | 0·139 | 0·0235 | M.-W. | 0·146 | 0·0286 | M.-W. | 0·132 | 0·0322 | M.-W. | 0·100 | 0·0351 | M.-W. | 0·100 | 0·035 |

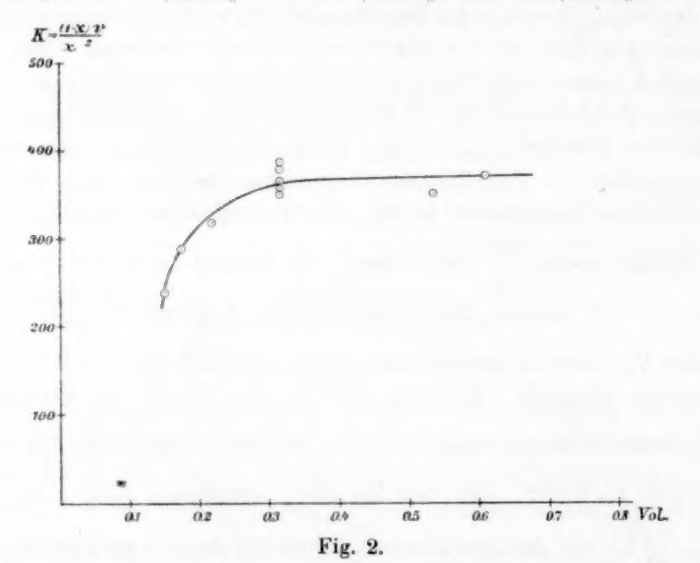



Fig. 2.

Diese Inkonstanz für den Ausdruck $\frac{(1-x)v}{x^2}$ enthält durchaus keinen Widerspruch gegen die theoretisch feststehenden Grundsätze des chemischen Gleichgewichts. Die der Berechnung dieses Wertes zu Grunde liegende Annahme, dass die Konzentration ein Ausdruck für die aktiven Mengen der am Gleichgewicht teilnehmenden Stoffe ist, hat, wie oben betont wurde, hier keineswegs eine strenge Gültigkeit, da sie

Tabelle 11.

messungen (Mittelwerte).

| 40 %iger Lösung, $v = 0{\cdot}3195$ Liter | | | | | | | | | Versuche mit 23 %iger Lösung $v = 0{\cdot}5327$ Liter | | | Versuche mit 20 %iger Lösung $v = 0{\cdot}6102$ Liter | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Titer des Piperidin | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer des $N(C_2H_5)_3$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer des $NH_3$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer der $NaOH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ | Titer des $N(C_2H_5)_4OH$ | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
| 0·109 | 0·106 | 0·0375 | 0·49 | 0·102 | 0·0359 | 1·09 | 0·110 | 0·0390 | 0·145 | 0·057 | 0·0319 | 0·076 | 0·057 | 0·0368 |
| | | | | | | 0·545 | 0·107 | 0·0380 | 0·0725 | 0·064 | 0·0360 | 0·038 | 0·057 | 0·0364 |
| | | | | | | | | | 0·0362 | 0·064 | 0·0359 | 0·0152 | 0·057 | 0·0368 |
| | | | | | | | | | 0·0145 | 0·063 | 0·0360 | 0·0076 | 0·057 | 0·0368 |
| | | | | | | | | | 0·0072 | 0·061 | 0·0345 | | | |
| M.-W. | 0·106 | 0·0375 | M.-W. | 0·102 | 0·0359 | M.-W. | 0·108 | 0·0385 | M.-W. | 0·062 | 0·0349 | M.-W. | 0·057 | 0·0367 |

nur auf verdünnte Systeme anwendbar ist. In dem Gebiete, welches von etwa 60 bis 96 Gewichtsprozente des umwandelbaren Systems enthielt, kann solch eine Annahme nur als grobe Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse gelten. Jedoch kann aus dem erhaltenen Zahlenmaterial geschlossen werden, dass für verdünntere Lösungen die Formel $\frac{(1-x)v}{x^2}$ ein vollkommen richtiger Ausdruck für das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol sein muss, denn schon von einer 40%igen Lösung der beiden Stoffe ab unterliegt er bei steigender Verdünnung nur noch geringen Schwankungen, und es lässt sich erwarten, dass bei weiterer Verdünnung des Systems dieselben vollkommen verschwinden.

Es sei hier eine Bemerkung gemacht, die für die weiter unten zu besprechenden Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit wichtig ist.

Wir sahen, dass das Verhältnis der Konzentrationen des Diacetonalkohols zu der des Acetons mit der Verdünnung abnimmt, so dass mit steigender Verdünnung das Konzentrationsverhältnis sich stark zu Gunsten des Acetons verschiebt. Nehmen wir den höchsten erhaltenen Wert der Konstante $K = 0{\cdot}037$ als den richtigen an, so berechnet sich daraus für eine 10%ige wässerige Lösung die Konzentration des ungespaltenen Diacetonalkohols zu 3% der Gesamtmenge. Bei verdünnteren Lösungen ist die ungespaltene Diacetonalkoholmenge noch kleiner.

b. Chemisches Gleichgewicht und Katalyse.

Die theoretischen Grundsätze in Bezug auf die Frage nach dem Einfluss des Katalysators auf das chemische Gleichgewicht sind schon längst entwickelt worden auf Grund eines unzweideutigen Kriteriums, welches der zweite Hauptsatz der Energielehre liefert[1]), die experimentellen Belege für diese Frage sind aber bis jetzt sehr spärlich gewesen. Die bisher ausgeführten Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf gasförmige Systeme. So ist von Lemoine[2]) der Einfluss von Platinschwamm auf die Grenze der Zersetzung von Jodwasserstoff, von Ditte[3]) derjenige von Bimsstein auf die Grenze der Selenwasserstoffzersetzung untersucht worden.

Für gelöste Systeme ist nur eine Untersuchung von Michaelis in Bezug auf die hier vorliegende Frage zu verzeichnen. Auf diese letztere Untersuchung will ich im folgenden noch zurückkommen.

Betrachten wir ein gegebenes chemisches System, das sich im Gleichgewicht befindet, so ist dasselbe ein Resultat zweier oder mehrerer entgegengesetzter Reaktionen, die sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit $= 0$ wird. Diese Auffassung wird formell durch die allgemeine Gleichung:

$$k_1 . C_1^{n_1} . C_2^{n_2} . C_3^{n_3} \ldots . - k_2 . C_1'^{n_1'} . C_2'^{n_2'} . C_3'^{n_3'} \ldots . = - \frac{dC}{dt}$$

ausgedrückt, was für das Gleichgewicht die Formel:

$$\frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \ldots .}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} C_3'^{n_3'} \ldots} = \frac{k_2}{k_1} = K$$

ergiebt.

Durch die Gegenwart eines Katalysators wird der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit insofern verändert, als an die Geschwindigkeitsfaktoren $k_1$, $k_2$ noch Faktoren für die Konzentration des Katalysators hinzutreten. Das ganze Bild der Reaktionsgleichung wird also im wesentlichen nicht verändert, nur die Geschwindigkeitskonstanten erhalten andere Zahlenwerte, die grösser oder kleiner werden, je nachdem wir mit einem beschleunigenden oder verzögernden Katalysator es zu thun haben. Nun fragt es sich, ist die Wirkung des Katalysators in ihrem zahlenmässigen Ausdruck auf die beiden entgegengesetzten Reaktionen gleich, oder ist sie verschieden? Im ersten Falle würde die Gleichgewichtskonstante, die ja das Verhältnis beider Geschwindigkeits-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, S. 262 und 498. — van't Hoff, Vorlesungen I, S. 210. — Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.) Seite 519.

[2]) Ann. chim. et phys. (5) **12**, 145 (1877). [3]) Compt. rend. **74**, 980 (1872).

konstanten ist, unbeeinflusst bleiben, im anderen Falle würde sie durch Zusatz des Katalysators grösser oder kleiner werden. Die Grundgesetze der Energielehre zwingen uns mit Notwendigkeit zu der Erkenntnis, dass der letztere Fall unmöglich ist. Denn würden die beiden entgegengesetzten Reaktionen verschieden beeinflusst, so würde somit das Gleichgewicht des Systems verschoben. Diese Verschiebung könnte ohne jede Kompensation in Form von Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen werden, indem etwa der eine Vorgang mit Zusatz und der entgegengesetzte ohne Zusatz des Katalysators zu einem Kreisprozess kombiniert werden könnte, was mit dem zweiten Hauptsatze der Energielehre im Widerspruch steht. In dem von mir untersuchten Falle der Acetonkondensation ergab sich die Gelegenheit einer experimentellen Entscheidung der hier behandelten Frage, indem man das Gleichgewicht des Systems bei variablen Alkalikonzentrationen, d. h. variabler Katalysatormenge, untersuchen konnte. Wie schon oben hervorgehoben wurde, lässt die Methode der Gleichgewichtsbestimmung an Genauigkeit zu wünschen übrig; ich habe deshalb bei den auf die hier dargelegte Frage gerichteten Untersuchungen die Konzentration des Katalysators in möglichst weiten Grenzen variiert, um Versuchsfehler zu kompensieren. Das Resultat dieser Untersuchungen muss als eine Bestätigung der theoretischen Voraussetzungen betrachtet werden. Wie es die Vertikalreihen der Tabelle 11 zeigen, sind die Gleichgewichtskonstanten ebenso wie die Konzentrationsverhältnisse der beiden am Gleichgewicht beteiligten Stoffe genügend konstant und schwanken innerhalb nur etwa 10%, während die Konzentration des katalysierenden Alkalis vom Ein- bis etwa zum Zwanzigfachen variiert wurde. Die höchsten angewandten Konzentrationen des Alkalis ergaben etwas kleinere Werte, die jedoch wegen der Ungenauigkeiten der Methode zu irgend welchen Schlüssen nicht führen können. Die meisten Untersuchungen sind mit Natronlauge ausgeführt worden. Um jedoch näher in die Natur der hier vorliegenden Katalyse einzugehen, habe ich auch andere Basen, speziell Ammoniakderivate untersucht. Tetraäthylammoniumhydroxyd (Tabellen 5 und 6) zeigte sich in seiner Wirkung der Natronlauge vollkommen gleich. Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin (Tabellen 6, 7, 8), die in bedeutend höheren Konzentrationen wie die der Natronlauge angewandt werden mussten, zeigten etwas höhere Werte, die aber nicht sehr bedeutend von den mit Natronlauge und Tetraäthylammoniumhydroxyd erhaltenen Werten abweichen. Diese letzteren Untersuchungen erlauben schon mit einiger Sicherheit den Schluss zu ziehen, dass der untersuchte Vorgang lediglich durch die *OH*-Ionen

katalytisch beeinflusst wird, und dass er von der Natur des Kations unabhängig ist. Wir haben es hier also mit einer katalytischen Wirkung der *OH*-Ionen zu thun, analog der katalytischen Wirkung der *H*-Ionen bei der Spaltung der Ester, der Zuckerinversion u. s. w. Weitere auf die Reaktionsgeschwindigkeit gerichtete Untersuchungen bestätigten diese Annahme.

Im Anschluss an die von mir ausgeführten Beobachtungen mögen die Versuchsergebnisse einer von W. Michaelis[1]) ausgeführten Untersuchung beigefügt werden, deren 2. Teil den Einfluss des Katalysators auf die Grenze der Esterbildung behandelt. Michaelis studierte den Einfluss der Pikrinsäurekonzentration auf das Gleichgewicht zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser. Ich gebe hier in einer Tabelle die zusammengestellten Resultate wieder.

| Pikrinsäure | $C$ | $k'.10^4$ |
|---|---|---|
| 0·32 -normal | 2·965 | 0·460 |
| 0·2 „ | 2·765 | 0·325 |
| 0·1 „ | 2·610 | 0·175 |
| 0·05 „ | 2·482 | 0·086 |
| 0·025 „ | 2·432 | 0·043 |
| 0·0125 „ | 2·406 | 0·023 |

Hierin bedeutet $C$ die Gleichgewichtskonstante, $k'$ die Geschwindigkeitskonstante. Diese Untersuchungen enthalten also einen scheinbaren Widerspruch gegen die oben angeführten theoretischen Voraussetzungen. Erwägen wir jedoch den Umstand, dass die Pikrinsäurekonzentration fast bis zur Sättigung des Systems geändert wurde (0·32— norm. war eine nahezu gesättigte Lösung unter den gegebenen Bedingungen), so sehen wir, dass trotzdem die Gleichgewichtskonstante einer verhältnismässig geringen Variation unterliegt. Bei einer über 25mal grösseren Konzentration der Pikrinsäure änderte sich der Wert der Gleichgewichtskonstante nur um etwa 23 %. Diese Thatsache ist nicht zu verwundern, denn durch eine wesentliche Änderung des Mediums, in welchem sich das Gleichgewicht abspielt, muss auch eine Änderung der Gleichgewichtsverhältnisse stattfinden. Die drei untersten Werte zeigen nur eine geringe Differenz trotz einer Änderung der Konzentration des Katalysators um 1 zu 4. Es scheint also die Verschiebung der Gleichgewichtskonstante in diesem Falle von sekundärer Natur zu sein z. B. abhängig von der Änderung des Mediums[2]). Aus meinen

[1]) W. Michaelis, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1899.

[2]) Vielleicht hat aber auch die Gegenwart der Pikrinsäure einen variablen Einfluss auf die Dissociation der im Gleichgewicht vorhandenen Essigsäure.

Untersuchungen über diesen Gegenstand kann ich feststellen, dass eine wesentliche Änderung der Gleichgewichtskonstante durch eine starke Änderung der Katalysatormenge nicht eintritt. Wir sehen also, dass der Katalysator in erster Linie keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht ausübt, und man kann diese Thatsache in zweifelhaften Fällen als ein Kriterium der katalytischen Vorgänge anwenden, indem man den Satz von der Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von dem Katalysator umkehrt. Hat ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Systems beeinflusst, keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht, so ist er in diesem Falle ein Katalysator.

### 4. Temperaturkoëffizient.

In der Beschreibung der Darstellung des Diacetonalkohols habe ich schon erwähnt, dass die Ausbeute desselben durch tiefere Temperaturen begünstigt wird. Diese Thatsache wird durch den Temperaturkoëffizienten des Gleichgewichts zwischen Aceton und Diacetonalkohol erklärt. Ich habe nur eine Bestimmung dieses Temperaturkoëffizienten ausgeführt, und zwar bei 0° unter Bedingungen, die mir auf Grund der Versuche bei 25·2° am günstigsten erschienen, also mit einer 40°/₀igen wässerigen Lösung der aktiven Stoffe. Dabei erwies sich das Gleichgewichtsverhältnis stark von der Temperatur abhängig, wie aus den Tabellen 11 und 12 ersichtlich ist.

Tabelle 12.

Versuch mit 40°/₀iger wässeriger Lösung bei 0°.

$v = 0{\cdot}3116$ Liter.

| Titer des *NaOH* | Dilatation | Kontraktion | Gleichgewichtspunkt | $\frac{C_I}{C_{II}}$ | $\frac{(1-x)v}{x^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·0559 | 22·9°/₀ Alkohol<br>77·1°/₀ Aceton | 22·3°/₀ Alkohol<br>77·7°/₀ Aceton | 22·6°/₀ Alkohol<br>77·4°/₀ Aceton | 0·292 | 0·1176 |

Aus diesen Daten sehen wir, dass bei 0° das Gleichgewichtsverhältnis der beiden Stoffe von 0·100 bis auf 0·292 gestiegen ist, also zu Gunsten des Diacetonalkohols verschoben ist. Die Gleichgewichtskonstante erhält den Wert 0·1176. Das van't Hoffsche Gesetz, welches die Beziehung zwischen Temperatur und chemischem Gleichgewicht ausdrückt, lautet bekanntlich:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q}{R T^2}$$

oder in der integrierten Form:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

wo $K_1$ und $K_2$ die Gleichgewichtskonstanten bei den absoluten Temperaturen $T_1$ und $T_2$ sind. In dem hier behandelten speziellen Falle ist $q$ diejenige Wärmemenge, die ohne Arbeitsleistung bei der Umwandlung von 1 Molekel Diacetonalkohol in 2 Molekeln Aceton frei wird. Aus den bei 2 Temperaturen 0° und 25·2° erhaltenen Gleichgewichtskonstanten lässt sich $q$ berechnen.

| $T$ | $K$ |
|---|---|
| 273° | 0·1176 |
| 298·2° | 0·0351 |

Daraus ergiebt sich $q = -32·38$ J [$-77·4\,K$]. Bei der Umwandlung von Diacetonalkohol in Aceton werden also 32·38 J absorbiert. Andererseits lässt sich $q$ experimentell bestimmen aus der Differenz der Verbrennungswärmen von Aceton und Diacetonalkohol, wobei noch die Lösungswärmen der beiden Stoffe berücksichtigt werden müssen. Zur Zeit bin ich nicht in der Lage, diese Berechnung auszuführen infolge der noch nicht bestimmten Lösungswärmen und des unsicheren Wertes für die Verbrennungswärme des Acetons, welche nach Favre und Silbermann 1774 J (Kilo-Joule) [4240 $K$] beträgt; ich behalte mir jedoch vor, in nächster Zukunft die Unterlagen für die Berechnung dieses Wertes sicher zu stellen.

## C.

## Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit.

### 1. Allgemeines.

Aus der Untersuchung des chemischen Gleichgewichts der Acetonkondensation geht hervor, dass die an dem Vorgange beteiligten Basen lediglich diesen katalytisch beeinflussen — dass sie nur auf die Geschwindigkeit desselben einen Einfluss ausüben, nicht aber auf das Gleichgewicht. Schon bei den wenigen zu dieser Untersuchung hinzugezogenen Basen konnte ich rein qualitativ ersehen, dass dieselben in ihrer zeitlichen Wirkung der Beeinflussung des untersuchten Prozesses in einer qualitativen Reihenfolge auftraten, die derjenigen ihrer Affinitätsgrössen entsprach, indem die starken Basen, wie Natronlauge und Tetraäthylammoniumhydroxyd, viel schnellere Volumänderungen, als die schwachen Basen, Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin, hervorbrachten.

Diese Beobachtungen erlaubten eine Vermutung aufzustellen, dass die katalytische Beeinflussung der untersuchten Kondensation durch Basen einen gemeinsamen Ursprung habe, der in der aktiven Menge ihrer *OH*-Ionen zu suchen war. Diese Vermutung musste aber noch einer eingehenderen quantitativen Prüfung unterworfen werden; diese konnte nur durch eine Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit eines oder der beiden entgegengesetzten Vorgänge erfolgen, indem die funktionelle Beziehung zwischen der *OH*-Ionenmenge und der Reaktionsgeschwindigkeit in den Geschwindigkeitskonstanten ihren quantitativen Ausdruck finden musste.

Ich habe schon am Schlusse der Diskussion über Gleichgewichtsuntersuchungen hervorgehoben, dass mit steigender Verdünnung des Systems in der wässerigen Lösung das Verhältnis der Konzentration sich immer mehr zu Gunsten des Acetons verschiebt, so dass schon bei einer 10%igen wässerigen Lösung die Konzentration des Diacetonalkohols im Gleichgewicht nur 3% der Gesamtmenge der beiden Stoffe beträgt. Diese Thatsache ist für die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit sehr günstig, denn es war hierdurch die Möglichkeit geboten, mit sehr einfachen Mitteln die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung des Diacetonalkohols in Aceton messend zu verfolgen. Für verdünntere wässerige Lösungen kann man demnach die Spaltung des Diacetonalkohols mit einer genügenden Genauigkeit als einen vollständig verlaufenden Vorgang ansehen. Nach dem Reaktionsschema:

$$CH_3.COCH_2.C(CH_3)_2OH = 2CH_3.CO.CH_3$$

müsste dann dieser Vorgang nach dem bekannten logarithmischen Gesetz für Reaktionen erster Ordnung verlaufen.

### 2. Methode der Untersuchung.

Bekanntlich gilt für die Reaktionen erster Ordnung die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x),$$

die nach der Integration für die Geschwindigkeitskonstante $k$ den logarithmischen Ausdruck:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = k$$

ergiebt. $a$ ist die ursprüngliche Mengs des umwandelbaren Stoffes, $x$ die zur Zeit $t$ umgewandelte Menge desselben. Ist man nicht in der Lage, $x$ analytisch zu messen, so kann man eine spezifisch physikalische Eigenschaft des Systems, die sich proportional der Konzentration der verschwindenden oder entstehenden Stoffe ändert, zu Hilfe nehmen.

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung des Diacetonalkohols in Aceton habe ich dieselbe dilatometrische Methode wie bei den Gleichgewichtsuntersuchungen angewandt. Dieselbe lässt sich in diesem Falle sehr bequem handhaben. Bei der Spaltung des Diacetonalkohols erfolgt eine beträchtliche Dilatation, die noch bei ziemlich verdünnten wässerigen Lösungen des Diacetonalkohols zeitlich zu verfolgen ist.

Unter der Annahme, dass die betreffenden Dilatationen proportional der verschwindenden Menge des Diacetonalkohols sind, habe ich für $x$ die jeweilig beobachteten Dilatationen eingesetzt. Nun lässt sich aber $a$, die Gesamtmenge des Diacetonalkohols, in diesem Masse nicht ausdrücken, weil das anfängliche Volumen der Lösung nicht zu bestimmen ist. Man kann aber für die Konstante der Reaktion erster Ordnung eine andere Gleichung ansetzen, indem man, ohne den Wert der Konstante dadurch zu beeinflussen, die Zeitzählung von dem Momente der ersten Beobachtung beginnt[1]). Dann gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{t-t_0} \ln \frac{a-x_0}{a-x_t} = k,$$

in welcher $t_0$ und $x_0$ die betreffenden Werte für die erste Ablesung sind. Der Ausdruck unter dem Logarithmus stellt jetzt das Verhältnis der zur Zeit $t_0$ und $t$ vorhandenen Stoffmengen dar. Nach der gemachten Voraussetzung der Proportionalität zwischen der umgewandelten Stoffmenge und der sie begleitenden Dilatation können wir jetzt für die Grössen $a-x_0$ und $a-x_t$ die von dem Zeitpunkte $t_0$ und $t$ bis zum Schlusse der Reaktion beobachteten Dilatationen einsetzen. Bei den Versuchen wurde jedesmal eine abgewogene Menge Diacetonalkohol mit 20 ccm Alkalilösung versetzt. Was die Einzelheiten der Methode anbetrifft, so wurde bei den Messungen dieselbe Form und Grösse des Dilatometers und die Art und Weise der Füllung wie bei den Gleichgewichtsuntersuchungen beibehalten. Ich übergehe deshalb die nähere Beschreibung und weise auf die dort gemachten Bemerkungen zurück. Ich erwähne nur, dass die erste Ablesung zehn Minuten nach dem Momente der Vermischung erfolgte. Alle Messungen wurden bei 25·2° ausgeführt.

Bei der Berechnung der Resultate wurden, unter der Annahme einer genügenden Konstanz des Kapillardurchmessers, direkt die vom Meniskus durchwanderten Strecken, nach einem beliebigen Mass gemessen, in die Formel eingesetzt. Alle diese Vereinfachungen sind zulässig, weil

[1]) **Ostwald**, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 209.

die Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen erster Ordnung nur von der Masseinheit der Zeit abhängig ist[1]).

Ausserdem wurde mit den Briggischen statt mit den natürlichen Logarithmen gerechnet, so dass die Konstanten alle mit einem Proportionalitätsfaktor behaftet sind.

### 3. Prüfung der Ordnung der Reaktion.

Alle in Vorstehendem gemachten Voraussetzungen mussten auf ihre Stichhaltigkeit geprüft werden. Es wurde deshalb eine Reihe Versuche angestellt zur Orientierung über die Ordnung der Reaktion und über die günstigsten Versuchsbedingungen. Jedesmal wurde eine abgewogene Menge des Diacetonalkohols mit 20 ccm 0·05 normaler Natronlauge versetzt.

Die Werte für $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ zeigen in allen Versuchsreihen eine befriedigende Konstanz, sie werden mit einer Steigerung der anfänglichen Konzentration des Diacetonalkohols etwas grösser. Berücksichtigt man, dass der Titer der Natronlauge nicht vollkommen gleich in den drei Reihen gewesen ist, und zwar grösser bei den verdünnteren Lösungen, so müsste bei gleichem Titer diese Verschiedenheit noch etwas stärker hervortreten. Jedenfalls bleiben die Werte der Konstanten

Tabelle 13.

Nr. 1. Versuche mit 10%iger Lösung von Diacetonalkohol.

2.2222 g Diacetonalkohol + 20 ccm 0·05-norm. *NaOH*.
Titer der *NaOH* im Gemisch = 0·044-norm.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ | $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 64·5 | 0·01153 | 10 | 72·5 | 0·01164 |
| 20 | 113·0 | 0·01140 | 20 | 127·5 | 0·01158 |
| 30 | 150·6 | 0·01138 | 30 | 168·6 | 0·01145 |
| 40 | 179·7 | 0·01138 | 40 | 201·1 | 0·01145 |
| 50 | 202·5 | 0·01143 | 50 | 226·4 | 0·01149 |
| 60 | 219·7 | 0·01143 | 60 | 245·5 | 0·01149 |
| 70 | 232·9 | 0·01144 | 70 | 260·2 | 0·01149 |
| 80 | 243·2 | 0·01146 | 80 | 271·5 | 0·01150 |
| 90 | 251·5 | 0·01156 | 90 | 280·1 | 0·01150 |
| 100 | 257·5 | 0·01158 | 100 | 286·7 | 0·01149 |
| 110 | 261·8 | 0·01153 | 110 | 291·7 | 0·01147 |
| 120 | 265·5 | 0·01160 | 120 | 295·7 | 0·01149 |
| ∞ | 276·7 | | ∞ | 308·6 | |
| | | 0·01148 | | | 0·01150 |

Mittelwert 0·01149.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 231.

Nr. 2. Versuche mit 7%iger Lösung von Diacetonalkohol.

1·5054 g Diacetonalkohol + 20 ccm 0·05-norm. *NaOH*.
Titer der *NaOH* im Gemisch = 0·046.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ | $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 51·0 | 0·01141 | 10 | 62·0 | 0·01089 |
| 20 | 90·5 | 0·01147 | 20 | 110·8 | 0·01097 |
| 30 | 120·7 | 0·01147 | 30 | 148·7 | 0·01100 |
| 40 | 143·7 | 0·01144 | 40 | 178·1 | 0·01102 |
| 50 | 161·6 | 0·01145 | 50 | 201·1 | 0·01105 |
| 60 | 175·5 | 0·01149 | 60 | 218·9 | 0·01107 |
| ∞ | 220·6 | | 70 | 232·5 | 0·01107 |
| | | | 80 | 243·2 | 0·01109 |
| | | | 90 | 251·4 | 0·01110 |
| | | | 100 | 257·8 | 0·01117 |
| | | | ∞ | 279·4 | |
| | | 0·01145 | | | 0·01104 |

Mittelwert 0·01125.

Nr. 3. Versuche mit 5%iger Lösung von Diacetonalkohol.

1·0526 g Diacetonalkohol + 20 ccm 0·05-norm. *NaOH*.
Titer der *NaOH* im Gemisch = 0·0471.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ | $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $\frac{1}{t-t_0}\log\frac{a-x_0}{a-x_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 25·0 | 0·01095 | 10 | 44·0 | 0·01120 |
| 20 | 44·5 | 0·01097 | 20 | 76·5 | 0·01093 |
| 30 | 59·8 | 0·01102 | 30 | 104·0 | 0·01116 |
| 40 | 71·2 | 0·01093 | 40 | 123·8 | 0·01109 |
| 50 | 81·6 | 0·01128 | 60 | 152·0 | 0·01114 |
| 60 | 87·7 | 0·01101 | 70 | 161·6 | 0·01118 |
| 70 | 93·1 | 0·01099 | 80 | 168·8 | 0·01117 |
| 80 | 97·3 | 0·01096 | 90 | 174·7 | 0·01125 |
| 90 | 100·8 | 0·01103 | 100 | 179·1 | 0·01128 |
| 100 | 103·2 | 0·01096 | 110 | 182·6 | 0·01135 |
| 110 | 105·1 | 0·01090 | 120 | 185·1 | 0·01135 |
| 120 | 106·9 | 0·01105 | ∞ | 193·5 | |
| ∞ | 112·2 | | | | |
| | | 0·01100 | | | 0·01119 |

Mittelwert 0·01110.

ziemlich dieselben, und ihre Zunahme ist sowohl der Änderung des Mediums, wie auch einer endlichen Verschiebung des Gleichgewichtspunktes mit der Verdünnung zuzuschreiben[1]). Im allgemeinen ist es in diesem Falle berechtigt, die betreffende Spaltung des Diacetonalkohols als eine Reaktion erster Ordnung zu betrachten, und es liegt auch kein

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 458; **31**, 316. 317. — Arrhenius, Diese Zeitschr. **28**, 319 (1899).

wesentlicher Grund vor, sie als einen komplizierteren Vorgang anzusehen. Obige sechs Versuche habe ich mit drei verschiedenen, unabhängig dargestellten Präparaten von Diacetonalkohol ausgeführt, von denen eins absichtlich in nicht vollkommen reinem Zustande verwendet worden ist. Wie aus den Konstanten zu ersehen ist, sind die eventuellen Verschiedenheiten des Präparates ohne wesentlichen Einfluss auf den Wert der Konstanten.

Nach diesen vorbereitenden und orientierenden Versuchen konnte ich zu meiner eigentlichen Aufgabe schreiten — zu den Untersuchungen über die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des Katalysators.

### 4. Einfluss der Konzentration des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei allen folgenden Untersuchungen habe ich jedesmal 1·0526 g Diacetonalkohol mit 20 ccm der betreffenden Base versetzt; somit betrug die anfängliche Konzentration des Diacetonalkohols 5% der Gesamtmischung. Eine verdünntere Lösung konnte ohne erhebliche Einbusse an Genauigkeit der Resultate nicht angewandt werden. Wegen später zu erörternden Gründen trenne ich die Versuchsergebnisse in zwei Teile, die sich auf starke und schwache Basen, speziell Ammoniakderivate, beziehen.

a. Starke Basen.

Die Versuchsresultate mit starken Basen sind in den folgenden Tabellen 14 und 15 zusammengestellt.

Tabelle 14. Versuche mit Natronlauge.

Nr. 4. $NaOH$ = 0·0942-normal.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ | $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer V | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 34·0 | 0·02168 | 5 | 24·0 | 0·02146 |
| 10 | 60·8 | 0·02184 | 10 | 43·2 | 0·02175 |
| 15 | 81·5 | 0·02185 | 15 | 58·0 | 0·02179 |
| 20 | 97·7 | 0·02189 | 20 | 69·5 | 0·02181 |
| 25 | 110·1 | 0·02186 | 25 | 78·4 | 0·02179 |
| 30 | 119·9 | 0·02189 | 30 | 85·4 | 0·02182 |
| 35 | 127·5 | 0·02191 | 35 | 90·9 | 0·02189 |
| 40 | 133·4 | 0·02193 | 40 | 95·0 | 0·02182 |
| 45 | 137·9 | 0·02190 | 45 | 98·2 | 0·02177 |
| 50 | 141·4 | 0·02187 | 50 | 100·9 | 0·02192 |
| 55 | 144·0 | 0·02174 | 55 | 102·9 | 0·02196 |
| 60 | 146·1 | 0·02167 | 60 | 104·2 | 0·02167 |
| ∞ | 153·8 | | ∞ | 109·7 | |
| | | 0·02184 | | | 0·02179 |

Mittelwert 0·02181.

Nr. 5. $NaOH$ = 0·01884 normal

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
|---|---|---|
| 25 | 50·4 | 0·004332 |
| 50 | 90·2 | 0·004360 |
| 75 | 120·9 | 0·004360 |
| 100 | 145·0 | 0·004372 |
| 125 | 163·8 | 0·004384 |
| 150 | 178·3 | 0·004388 |
| 175 | 189·6 | 0·004394 |
| 200 | 198·2 | 0·004387 |
| ∞ | 228·5 | |
| | | 0·004372 |

Nr. 6. $NaOH$ = 0·00942 normal

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III | $k$ |
|---|---|---|
| 30 | 20·2 | 0·002260 |
| 60 | 37·1 | 0·002235 |
| 90 | 51·6 | 0·002223 |
| 120 | 64·1 | 0·002221 |
| 150 | 74·7 | 0·002213 |
| 180 | 83·9 | 0·002212 |
| 210 | 91·8 | 0·002211 |
| 240 | 98·4 | 0·002202 |
| ∞ | 139·8 | |
| | | 0·002222 |

No. 7. $NaOH$ = 0·00471 norm.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 28·3 | 0·001057 |
| 120 | 52·8 | 0·001058 |
| 180 | 73·5 | 0·001050 |
| 330 | 114·4 | 0·001048 |
| 390 | 127·3 | 0·001052 |
| 450 | 138·3 | 0·001052 |
| ∞ | 208·3 | |
| | | 0·001053 |

No. 8. $NaOH$ = 0·002355 norm.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 15·6 | 0·000455 |
| 120 | 29·9 | 0·000449 |
| 180 | 43·1 | 0·000446 |
| 300 | 67·2 | 0·000441 |
| 360 | 78·2 | 0·000440 |
| 420 | 88·8 | 0·000441 |
| ∞ | 255·6 | |
| | | 0·000445 |

## Tabelle 15.

### Versuche mit Baryumhydroxyd.

No. 9. $Ba(OH)_2$ = 0·0942 äquiv.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 26·9 | 0·02048 |
| 10 | 48·0 | 0·02039 |
| 15 | 64·7 | 0·02036 |
| 20 | 77·9 | 0·02034 |
| 25 | 88·4 | 0·02035 |
| 30 | 96·8 | 0·02040 |
| 35 | 103·2 | 0·02032 |
| 40 | 108·6 | 0·02044 |
| 45 | 112·6 | 0·02038 |
| 50 | 115·8 | 0·02035 |
| 55 | 118·2 | 0·02022 |
| 60 | 120·4 | 0·02035 |
| ∞ | 128·1 | |
| | | 0·02036 |

No. 10. $Ba(OH)_2$ = 0·0471 äquiv.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $k$ |
|---|---|---|
| 10 | 36·0 | 0·01084 |
| 20 | 64·0 | 0·01082 |
| 30 | 85·7 | 0·01079 |
| 40 | 102·8 | 0·01080 |
| 50 | 116·0 | 0·01079 |
| 60 | 126·2 | 0·01076 |
| 70 | 134·3 | 0·01076 |
| 80 | 141·0 | 0·01085 |
| 90 | 145·9 | 0·01085 |
| 100 | 149·8 | 0·01089 |
| 110 | 152·7 | 0·01087 |
| 120 | 155·1 | 0·01091 |
| ∞ | 163·1 | |
| | | 0·01083 |

No. 11. $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}01884$ äquiv.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
|---|---|---|
| 20 | 40·9 | 0·004215 |
| 40 | 74·7 | 0·004225 |
| 60 | 102·5 | 0·004227 |
| 80 | 125·3 | 0·004224 |
| 100 | 144·1 | 0·004224 |
| 120 | 159·7 | 0·004230 |
| 140 | 172·6 | 0·004238 |
| 160 | 182·7 | 0·004218 |
| 180 | 191·6 | 0·004232 |
| ∞ | 231·7 | |
| | | 0·004226 |

No. 12. $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}00942$ äquiv.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III | $k$ |
|---|---|---|
| 30 | 18·8 | 0·002187 |
| 60 | 34·7 | 0·002170 |
| 90 | 48·6 | 0·002173 |
| 120 | 60·4 | 0·002168 |
| 150 | 70·6 | 0·002166 |
| 180 | 79·3 | 0·002162 |
| 210 | 86·8 | 0·002158 |
| ∞ | 134·0 | |
| | | 0·002168 |

Nr. 13. $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}00471$ äquiv.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 33·1 | 0·001060 |
| 120 | 61·8 | 0·001063 |
| 320 | 131·6 | 0·001060 |
| 360 | 141·9 | 0·001060 |
| 420 | 155·8 | 0·001062 |
| ∞ | 242·7 | |
| | | 0·001061 |

Schon eine oberflächliche Betrachtung der vorstehenden Resultate zeigt uns einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des Katalysators und dem Geschwindigkeitskoëffizienten. Diese letzteren ändern sich annähernd proportional den Konzentrationen der betreffenden Base, ausserdem sind sie bei den zwei verschiedenen Basen, bei korrespondierenden Konzentrationen derselben, annähernd gleich. Bestimmt man die den entsprechenden Konzentrationen der Basen zukommenden $OH$-Ionenkonzentrationen, indem man aus den Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald[1]) die entsprechenden $\mu_v$-Werte graphisch extrapoliert, die Dissociationsgrade nach der Formel $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ bestimmt und daraus die entsprechenden Konzentrationen der $OH$-Ionen berechnet, so kann man aus einem zusammenhängenden Wertepaar der $OH$-Ionen-Konzentration und der Geschwindigkeitskonstante alle anderen auf Grund einer Proportionalitätsannahme erhalten (Tabelle 16). Diese Geschwindigkeitskonstanten nehmen in

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 355. — Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 196. 497. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[1], 758.

einem etwas schnelleren Tempo als die entsprechenden Konzentrationen der *OH*-Ionen ab. Diese Thatsache ist aber durch den störenden Einfluss der Kohlensäure der Luft, der sich besonders bei verdünnteren Lösungen geltend macht, zu erklären. Trägt man die betreffenden Werte graphisch auf, indem man auf die Abscisse die Konzentrationen der *OH*-Ionen, auf die Ordinate die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten einsetzt, so erhält man eine fast vollkommen geradlinig verlaufende Kurve, die nur an ihrem unteren Ende für sehr verdünnte und daher relativ stark $CO_2$-haltige Lösungen etwas von der Richtung abweicht (Fig. 3).

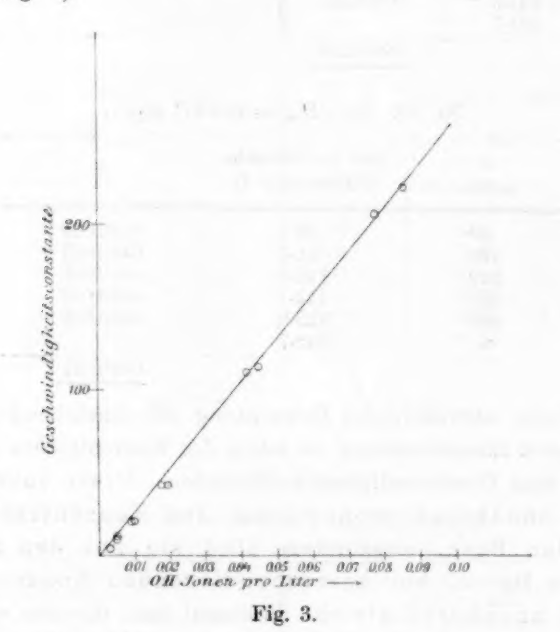



Fig. 3.

Tabelle 16.

Versuche mit Natronlauge.

| Titer der Lösung | $\frac{\mu_v}{\mu\infty}$ | Mol *OH*-Ionen pro Liter | *k* gef. | *k* ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0·0942 | 0·92 | 0·08762 | 0·02181 | (0·02181) |
| 0·0471 | 0·956 | 0·04503 | 0·01110 | 0.01121 |
| 0·01884 | 0·977 | 0·01841 | 0·004372 | 0·004585 |
| 0·00942 | 0·986 | 0·00929 | 0·002222 | 0·002313 |
| 0.00471 | 0·995 | 0·00468 | 0·001053 | 0·001166 |
| 0·002355 | 1·000 | 0·00235 | 0·000445 | 0·000586 |

Der Wert in Klammern ist als Ausgangswert für alle anderen benutzt worden.

Versuche mit Baryumhydroxyd.

| Acidimetr. Titer | $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ | Mol $OH$-Ionen pro Liter | $k$ gef. | $k$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0·0942 | 0·85 | 0·08006 | 0·02036 | 0·01994 |
| 0·0471 | 0·89 | 0·04192 | 0·01083 | 0·01043 |
| 0·01884 | 0·94 | 0·01771 | 0·004226 | 0·004409 |
| 0·00942 | 0·975 | 0·00918 | 0·002168 | 0·002287 |
| 0·00471 | 0·99 | 0·00466 | 0·001061 | 0·001161 |

b. Schwache Basen.

Einige zur Vervollständigung des vorigen Befundes angestellte Versuche mit schwachen Basen zeigten eine auffällige Abweichung gegenüber den Ergebnissen bei starken Basen. Alle untersuchten Basen aus der Gruppe der Ammoniakderivate ergaben viel kleinere Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, als sie auf Grund ihrer Affinitätsgrössen sein sollten. Ich habe deswegen diese Basen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen und stelle die Resultate gesondert von den obigen zusammen.

Wie aus den Versuchen (Tabelle 18) zu ersehen ist, ordnen sich die schwachen Basen, bezüglich ihres katalytischen Einflusses auf die Spaltung des Diacetonalkohols, in eine Reihenfolge, die mit derjenigen ihrer Affinitätskoëffizienten[1]) qualitativ übereinstimmt. Am stärksten wirkt Piperidin, dann folgt Triäthylamin und schliesslich Ammoniak. Berechnet man aber die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für

Tabelle 17.

Versuche mit Piperidin.

No. 14. 0·1884-normal.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | $k$ |
|---|---|---|
| 20 | 22·0 | 0·003885 |
| 40 | 40·0 | 0·003835 |
| 60 | 55·1 | 0·003818 |
| 80 | 67·3 | 0·003771 |
| 100 | 78·1 | 0·003779 |
| 120 | 87·0 | 0·003771 |
| 140 | 94·3 | 0·003752 |
| 160 | 101·0 | 0·003779 |
| 180 | 106·2 | 0·003768 |
| 200 | 110·9 | 0·003786 |
| ∞ | 134·4 | |
| | | 0·003794 |

No. 15. 0·0942-normal.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I. | $k$ |
|---|---|---|
| 30 | 31·9 | 0·002523 |
| 60 | 58·4 | 0·002501 |
| 90 | 80·3 | 0·002485 |
| 125 | 101·3 | 0·002463 |
| 150 | 113·7 | 0·002443 |
| ∞ | 199·5 | |
| | | 0·002483 |

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 33, 358. — Bredig, Diese Zeitschr. 13, 294. 298. 306 (1894).

No. 16. 0·0471-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | k |
|---|---|---|
| 30 | 16·0 | 0·001740 |
| 60 | 29·9 | 0·001723 |
| 90 | 41·9 | 0·001699 |
| 120 | 52·2 | 0·001670 |
| 150 | 61·9 | 0·001670 |
| 180 | 70·1 | 0·001655 |
| 270 | 90·1 | 0·001635 |
| 300 | 95·5 | 0·001633 |
| 330 | 100·1 | 0·001624 |
| 360 | 104·4 | 0·001622 |
| 390 | 108·2 | 0·001619 |
| 420 | 111·7 | 0·001619 |
| ∞ | 141·2 | |
| | | 0·001659 |

No. 17. 0·02879-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | k |
|---|---|---|
| 30 | 11·2 | 0·001183 |
| 60 | 21·3 | 0·001170 |
| 90 | 31·0 | 0·001183 |
| 210 | 61·3 | 0·001161 |
| 270 | 73·2 | 0·001157 |
| 330 | 83·2 | 0·001151 |
| 390 | 92·0 | 0·001152 |
| 450 | 99·1 | 0·001144 |
| ∞ | 142·7 | |
| | | 0·001163 |

## Versuche mit Triäthylamin.

No. 18. 0·1884-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | k |
|---|---|---|
| 30 | 18·4 | 0·002063 |
| 60 | 34·3 | 0·002057 |
| 90 | 48·1 | 0·002054 |
| 120 | 59·6 | 0·002032 |
| 150 | 69·8 | 0·002025 |
| 180 | 78·5 | 0·002012 |
| 270 | 98·6 | 0·001994 |
| 330 | 108·2 | 0·001990 |
| 390 | 115·3 | 0·001978 |
| 450 | 121·1 | 0·001985 |
| ∞ | 138·8 | |
| | | 0·002019 |

No. 19. 0·0942-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | k |
|---|---|---|
| 60 | 24·7 | 0·001462 |
| 120 | 44·6 | 0·001441 |
| 180 | 60·6 | 0·001426 |
| 315 | 86·8 | 0·001405 |
| 360 | 93·4 | 0·001404 |
| 420 | 100·7 | 0·001399 |
| 483 | 106·8 | 0·001397 |
| ∞ | 135·8 | |
| | | 0·001419 |

No. 20. 0·0625-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer IV. | k |
|---|---|---|
| 30 | 14·1 | 0·001140 |
| 60 | 27·4 | 0·001148 |
| 210 | 78·6 | 0·001131 |
| 270 | 94·3 | 0·001132 |
| 330 | 107·4 | 0·001128 |
| 390 | 118·7 | 0·001126 |
| 450 | 128·4 | 0·001124 |
| ∞ | 186·6 | |
| | | 0·001133 |

No. 21. 0·0471-normal.

| t in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I. | k |
|---|---|---|
| 60 | 25·3 | 0·000961 |
| 120 | 47·8 | 0·000971 |
| 180 | 67·0 | 0·000966 |
| 360 | 110·4 | 0·000946 |
| 420 | 121·5 | 0·000943 |
| 480 | 131·3 | 0·000941 |
| ∞ | 203·1 | |
| | | 0·000954 |

Nr. 22. 0·0058-normal.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 8·0 | 0·000285 |
| 120 | 15·8 | 0·000286 |
| 300 | 36·2 | 0·000276 |
| 360 | 42·5 | 0·000275 |
| 420 | 48·8 | 0·000275 |
| 480 | 54·7 | 0·000276 |
| 1380 | 118·4 | 0·000264 |
| 1500 | 124·6 | 0·000263 |
| 1740 | 135·8 | 0·000263 |
| ∞ | 208·7 | |
| | | 0·000274 |

## Versuche mit Ammoniak.

Nr. 23. 0·942-normal

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer I | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 21·9 | 0·000850 |
| 120 | 41·6 | 0·000854 |
| 180 | 59·2 | 0·000857 |
| 300 | 88·9 | 0·000863 |
| 360 | 101·0 | 0·000861 |
| 420 | 111·9 | 0·000861 |
| 480 | 121·1 | 0·000856 |
| ∞ | 198·0 | |
| | | 0·000857 |

Nr. 24. 0·2355-normal

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 12·0 | 0·000363 |
| 120 | 23·3 | 0·000362 |
| 180 | 34·0 | 0·000360 |
| 300 | 54·0 | 0·000361 |
| 360 | 63·3 | 0·000360 |
| 420 | 72·0 | 0·000360 |
| 480 | 80·4 | 0·000360 |
| ∞ | 245·1 | |
| | | 0·000361 |

Nr. 25. 0·1177-normal.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer V | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 6·1 | 0·000255 |
| 120 | 12·0 | 0·000256 |
| 180 | 17·7 | 0·000256 |
| 300 | 28·2 | 0·000254 |
| 420 | 38·0 | 0·000253 |
| 480 | 43·0 | 0.000254 |
| 540 | 47·3 | 0·000253 |
| ∞ | 175·4 | |
| | | 0·000254 |

die betreffenden Verdünnungen — wieder Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstanten und *OH*-Ionen-Konzentration vorausgesetzt —, so erhält man viel höhere Werte als die experimentell gefundenen. In der folgenden Tabelle ist bei der Berechnung als Ausgangswert die Konstante $k = 0{\cdot}02181$ für 0·0942 norm. *NaOH* gewählt worden.

Tabelle 18.

A. Versuche mit Piperidin.

| Titer | $k$ gef. | $k$ ber. | Verhältnis $\frac{k_{ber.}}{k_{gef.}}$ |
|---|---|---|---|
| 0·1884 | 0·003794 | 0·004103 | 1·08 |
| 0·0942 | 0·002483 | 0·002847 | 1·15 |
| 0·0471 | 0·001659 | 0·001960 | 1·18 |
| 0·02879 | 0·001163 | 0·001494 | 1·28 |
| **B. Versuche mit Triäthylamin.** | | | |
| 0·1884 | 0·002019 | 0·002656 | 1·31 |
| 0·0942 | 0·001419 | 0·001856 | 1·31 |
| 0·0625 | 0·001133 | 0·001494 | 1·32 |
| 0·0471 | 0·000954 | 0·001290 | 1·35 |
| 0·0058 | 0·000274 | 0·000419 | 1·53 |
| **C. Versuche mit Ammoniak.** | | | |
| 0·942 | 0·000857 | 0·001156 | 1·35 |
| 0·2355 | 0·000361 | 0·000576 | 1·59 |
| 0·1177 | 0·000254 | 0·000410 | 1·61 |

Die Abweichungen sind desto grösser, je schwächer die betreffende Base ist, und wachsen mit der Verdünnung. Ausserdem zeigen alle Versuche, ausser denjenigen mit Ammoniak selbst, einen ausgesprochenen Gang der Geschwindigkeitskonstanten von höheren zu kleineren Werten. Es scheint also die Gegenwart des Diacetonalkohols und des daraus gebildeten Acetons einen starken Einfluss auf den Dissociationsgrad der schwachen Basen auszuüben, der zur Folge hat, dass, sei es durch blosse Änderung des Mediums, sei es durch irgendwelche sekundäre Vorgänge, welche sich zwischen dem Diacetonalkohol oder dem Aceton und den Basen abspielen, ein beträchtlicher Teil ihrer *OH*-Ionen im Reaktionsgemisch verschwindet. Einige weitere Versuche, die ich in Folgendem anführe, veranlassen mich eher zu der zweiten Annahme.

Ehe ich auf diesen Gegenstand näher eingehe, möchte ich vordem noch einige Resultate anführen, welche, trotz des gestörten Dissociationszustandes der untersuchten Basen, dennoch auch bei ihnen einen Nachweis der Proportionalitätsbeziehung zwischen der *OH*-Ionenmenge und den Geschwindigkeitskonstanten liefern. Bekanntlich wird der Dissociationsgrad eines schwachen Elektrolyten durch die Gegenwart eines gleichnamigen Ions zurückgedrängt[1]). Setzen wir also zu einer schwachen Base eine gewisse Menge ihres Salzes mit einer starken

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 5, 7 (1890).

Säure, so verschwindet ein beträchtlicher Teil der $OH$-Ionen in der Lösung. Ist also die Reaktionsgeschwindigkeit der Diacetonalkoholspaltung eine Funktion der $OH$-Ionen, so muss durch Zusatz des betreffenden Salzes zu irgend einer von den untersuchten schwachen Basen die katalytische Wirkung derselben vermindert werden. In Bezug auf diese Frage habe ich nur einen Versuch angestellt, der auch eine Bestätigung der obigen Annahme ergab.

Es wurde Triäthylamin mit seinem Chlorhydrat als Versuchsobjekt genommen.

Tabelle 19.

Nr. 26. 0·0942-norm. $(C_2H_5)_3N$ + 0·0942-norm. $(C_2H_5)_3NHCl$.

| $t$ | Zahl der Teilstriche. Dilatometer I. | $k$ |
|---|---|---|
| 60 | 4·5 | 0·000157 |
| 340 | 22·7 | 0·000146 |
| 400 | 26·2 | 0·000145 |
| ∞ | 209·6 | |
| | | 0·000149 |

Ohne Zusatz von Neutralsalz wurde bei 0·0942 normalem Triäthylamin $k = 0·001419$ erhalten. Nimmt man den Dissociationsgrad des Triäthylaminchlorhydrats bei obiger Verdünnung zu etwa 80 % an[1]), so berechnet sich auf Grund des Wertes $k = 0·001419$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Gegenwart des Neutralsalzes zu $k = 0·0001487$, also in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem erhaltenen Mittelwerte $k = 0·000149$.

Die Abweichungen der gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten von den berechneten sind bei grösseren Verdünnungen von derselben Grössenordnung. Man kann also annehmen, dass der deprimierende Einfluss des Diacetonalkohols auf den Dissociationszustand aller drei Basen annähernd gleich ist. Dieser Umstand ermöglicht eine weitere Prüfung der funktionellen Beziehung zwischen der $OH$-Ionenkonzentration und der Geschwindigkeitskonstanten. Stellt man nämlich aus den drei Basen isohydrische Lösungen her, also Lösungen, welche in Bezug auf $OH$-Ionen gleich konzentriert sind, so müssen dieselben mit Diacetonalkohol gleich beeinflusst werden, also auch gleiche Geschwindigkeitskonstanten ergeben.

Ich habe vier isohydrische Lösungen untersucht, deren Gehalt auf Grund der Leitfähigkeitswerte berechnet wurde, und die Resultate in den oben angeführten Gesamttabellen verzeichnet. Der besseren Übersicht halber führe ich die betreffenden Werte nochmals an:

---

[1]) Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 209 (1894).

| | | | $k$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 0·02879-norm. | Piperidin | 0·001163 | isohydrisch mit |
| | 0·0625 -norm. | Triäthylamin | 0·001133 | |
| und: | 0·0058 -norm. | Triäthylamin | 0·000274 | isohydrisch mit |
| | 0·1177 -norm. | Ammoniak | 0·000254. | |

Die Übereinstimmung ist eine genügende und bestätigt vollkommen die gemachten Annahmen.

Diese letzteren vier Lösungen habe ich auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

Die molekulare Leitfähigkeit aller untersuchten Reaktionsgemische war bedeutend kleiner als die Leitfähigkeit der rein wässerigen Lösungen der Basen bei den entsprechenden Verdünnungen. Es treten also auch bei den Leitfähigkeitswerten dieselben Anomalien zu Tage, wie bei den Geschwindigkeitskonstanten, und sind lediglich durch die Gegenwart des Diacetonalkohols und des Acetons bedingt. Ausserdem zeigen die Lösungen von Piperidin und Triäthylamin eine deutliche, mit der Reaktion fortschreitende Abnahme der Leitfähigkeit.

Alle Messungen wurden in einem luftdicht abgeschlossenen Leitfähigkeitsgefässe ausgeführt. Zur Kontrolle sind gleichzeitig die reinwässerigen Lösungen der Basen gemessen worden, und die letzteren zeigten auch nach längerem Stehen keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit.

Die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Tabelle 20.

**Piperidin im Reaktionsgemisch 0·02879-norm.**

$v = 34·73$.

| $t$ in Min. | $\mu_v$ |
|---|---|
| 0 | 33·0 |
| 60 | 32·7 |
| 120 | 32·4 |
| 180 | 32·1 |
| 1070 | 30·7 |

für $\mu_v = 33·0$ ist $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = 0·1627$, woraus:

$k$ ber.$_2$ $= 0·001166$; $k$ gef. $= 0·001163$.

**Piperidin in wässeriger Lösung 0·02879-norm.**

gef. $\mu_v = 43·3$; ber. $\mu_v = 42·3$.

Die unter ber. $\mu_v$ angegebenen Werte sind aus den von Bredig[1]) gemessenen Affinitätsgrössen berechnet.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 294 ff. (1894).

**Triäthylamin im Reaktionsgemisch 0·0625-norm.**

$v = 16.$

| $t$ in Min. | $\mu_v$ |
|---|---|
| 0 | 15·1 |
| 60 | 14·9 |
| 120 | 14·8 |
| 180 | 14·6 |
| 1080 | 13·9 |

für $\mu_v = 15{\cdot}1$ ist $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = 0{\cdot}07551$, woraus:

$k$ ber.$_2$ $= 0{\cdot}001175$; $k$ gef. $= 0{\cdot}001133$.

**Triäthylamin in wässeriger Lösung 0·0625-norm.**

gef. $\mu_v = 20{\cdot}0$; ber. $\mu_v = 19{\cdot}2$.

**Triäthylamin im Reaktionsgemisch 0·0058-norm.**

$v = 172{\cdot}4.$

| $t$ in Min. | $\mu_v$ |
|---|---|
| 0 | 44·2 |
| 60 | 44·1 |
| 120 | 44·0 |
| 180 | 43·9 |
| 1260 | 43·0 |

für $\mu_v = 44{\cdot}2$ ist $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = 0{\cdot}221$, woraus:

$k$ ber.$_2$ $= 0{\cdot}000319$; $k$ gef. $= 0{\cdot}000274$.

**Triäthylamin in wässeriger Lösung 0·0058-norm.**

gef. $\mu_v = 58{\cdot}09$; ber. $\mu_v = 57{\cdot}97$.

**Ammoniak im Reaktionsgemisch 0·1177-norm.**

$v = 8{\cdot}5.$

gefunden $\mu_v = 2{\cdot}55$.

Dieser Wert blieb unverändert. $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = 0{\cdot}01076$, woraus

$k$ ber.$_2$ $= 0{\cdot}000315$; $k$ gef. $= 0{\cdot}000254$.

**Ammoniak in wässeriger Lösung 0·1177-norm.**

gef. $\mu_v = 3{\cdot}31$; ber. $\mu_v = 3{\cdot}32$.

Alle gemessenen Leitfähigkeitswerte der Reaktionsflüssigkeiten sind also um etwa 30% kleiner als diejenigen der rein wässerigen Lösungen. Ich stelle neben den erhaltenen $\mu_v$ Werten jedesmal den daraus sich ergebenden Dissociationsgrad. Berechnet man auf Grund dieses letzteren die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man Werte, die ich unter $k_{ber_2}$ angebe.

Diese letzteren stimmen bei Piperidin und bei 0·0625 norm. Triäthylamin mit den direkt gefundenen gut überein, bei 0·0058 norm. Triäthylamin und bei Ammoniak weichen sie von den letzteren ab,

jedenfalls aber kommen sie ihnen viel näher als diejenigen Werte der Tabelle 18, welche aus den Dissociationswerten der rein wässerigen Lösungen berechnet worden sind. Berücksichtigt man einerseits, dass die im Reaktionsgemisch gemessenen Leitfähigkeitswerte nicht notwendig den Dissociationsgrad der Basen angeben, da ihr Dissociationszustand in Gegenwart von Diacetonalkohol nicht ohne weiteres zu definieren ist, andererseits, dass die angegebenen $k_{ber_2}$ Werte auf Grund einer ziemlich weitgehenden Extrapolation aus den bei starken Basen erhaltenen berechnet worden sind, so muss man die erhaltenen Resultate als eine ausreichend gute Bestätigung der Voraussetzung ansehen, dass die Menge der $OH$-Ionen massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Die bei den wässerigen Lösungen gefundenen Leitfähigkeiten stimmen mit den aus den Affinitätsgrössen berechneten ziemlich gut überein und ändern sich auch nicht wesentlich nach längerem Stehen der Lösungen im Leitfähigkeitsgefäss. Der anomale Dissociationszustand der schwachen Basen in Gegenwart des Diacetonalkohols und des Acetons kann, wie schon früher hervorgehoben, in zwei Ursachen seinen Grund haben. Erstens in einer Änderung des Mediums, zweitens in irgend welchen sekundären Vorgängen, welche zwischen den Basen und dem Diacetonalkohol und Aceton vor sich gehen. Im Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen von Arrhenius[1]), die eine Untersuchung des Einflusses von Nichtelektrolyten in geringem Zusatz auf die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung bezweckten, sind die von mir gefundenen Leitfähigkeitsabnormitäten eher den sekundären Vorgängen zuzuschreiben. Die von Arrhenius gefundenen Abweichungen sind viel kleiner und erreichen bei ungefähr derselben Konzentration des Nichtelektrolyten nur etwa 9% der Werte in wässerigen Lösungen. Zum Zwecke einer eingehenderen Prüfung dieser Frage habe ich die Leitfähigkeit einer etwa 0·1 norm. Natronlauge im Reaktionsgemisch gemessen.

Tabelle 21.

Leitfähigkeit der Natronlauge.

| Titer | $\mu_v$ im Reakt.-Gem. | $\mu_v$ in $H_2O$-Lösung | $\mu_v$ nach Ostwald | Abweichung |
|---|---|---|---|---|
| 0·0942 | 180·8 | 202·3 | 202 | 10·7% |

[1]) Diese Zeitschr. 9, 487 (1892).

Die Abweichung 10·7 % von dem normalen Werte ist also ungefähr von derselben Grösse wie die von Arrhenius gefundene. Die Leitfähigkeit im Reaktionsgemisch zeigte auch keine zeitliche Verschiebung.

Wir sehen, dass die schwachen Basen bei Zusatz von fünf Gewichtsprozenten Diacetonalkohol erstens eine bedeutend höhere Abweichung der Leitfähigkeitswerte wie die starken Basen aufweisen, zweitens zeigen einige von ihnen eine zeitliche Verschiebung der Leitfähigkeit, die dem Gang der Geschwindigkeitskonstanten (siehe oben) entspricht. Alles dies führt uns zu der Annahme, dass zwischen Diacetonalkohol, resp. Aceton und den Ammoniakderivaten irgend welche Vorgänge stattfinden, die das einfache Bild der katalytischen Spaltung des Diacetonalkohols in Gegenwart von *OH*-Ionen undeutlicher gestalten. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen von W. Heintz[1]) unterstützt, wonach Aceton mit Ammoniak und dessen Derivaten zu verschiedenen Aminen sich verbindet.

Fassen wir die Gesamtergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen zusammen, so ergiebt sich, dass die Geschwindigkeit der Spaltung des Diacetonalkohols und, auf Grund der Gleichgewichtsuntersuchungen, auch der reziproke Vorgang der Acetonkondensation proportional der vorhandenen *OH*-Ionenkonzentration ist.

Dieses Resultat ist besonders in Bezug auf Ammoniak und seine Derivate interessant, denn wir sehen, dass diese letzteren in erster Linie katalytisch durch ihre *OH*-Ionen auf Aceton kondensierend und auf Diacetonalkohol spaltend einwirken. Man muss also die von Heintz untersuchten Vorgänge der Aminbildung als Folgewirkungen betrachten und die ihnen vorangehenden Kondensationserscheinungen der Gegenwart der katalytisch wirkenden *OH*-Ionen zuschreiben.

### 5. Methode zur Bestimmung der Hydrolyse.

Die vorstehenden Resultate erlauben uns, auf Grund der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen des untersuchten Vorganges, die Konzentration der *OH*-Ionen in irgend einer Lösung zu ermitteln. Wegen der Proportionalitätsbeziehung der *OH*-Ionenmenge und den Geschwindigkeitskonstanten können diese letzteren als direktes Mass für die ersteren dienen. Diese Thatsache versuchte ich für die Ermittelung des hydrolytisch gespaltenen Bruchteils der Salze schwacher Säuren

[1]) Lieb. Ann. **174**, 133 und **189**, 214; siehe auch Heintz, Lieb. Ann. **178**, 305; Lieb. Ann. **203**, 336. — Götschmann, Lieb. Ann. **197**, 27. — Eppinger, Lieb. Ann. **204**, 50.

zu verwerten. Die Spaltung des Diacetonalkohols ist ein empfindliches Reagens auf die *OH*-Ionen, ebenso wie die Inversion des Rohrzuckers und die Katalyse der Ester ein solches für die *H*-Ionen ist. Dieser letztere Vorgang ist auch von Walker[1]) zur Bestimmung der Hydrolyse der Salze schwacher Basen mit Erfolg verwertet worden. Zur Untersuchung der Hydrolyse der Salze schwacher Säuren ist bis jetzt eine analoge Methode nicht angewandt worden.

Shields[2]) benutzte die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester als Mass der in Lösung vorhandenen *OH*-Ionen. Ich habe einige Versuche angestellt, um die Spaltung des Diacetonalkohols auf ihre Brauchbarkeit als Methode zur Bestimmung der Hydrolyse zu erproben. Das zunächst als Versuchsobjekt angewandte Cyankalium erwies sich als ungeeignet, weil andere Vorgänge, vielleicht die Bildung von Cyanhydrin, den Gang der Katalyse stören. Ich begnüge mich einstweilen mit der Angabe einiger Versuche mit Natriumcarbonat.

Es wurden vier Lösungen desselben untersucht. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei allen anderen Geschwindigkeitsmessungen. Jedesmal wurde 1·0526 g Diacetonalkohol mit 20 ccm der Karbonatlösung versetzt.

In der Tabelle 23 (S. 173) stelle ich die Ergebnisse zusammen. *C*, die Konstante der Hydrolyse, ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die hydrolytische Spaltung des $Na_2CO_3$ nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

Tabelle 22.

| Nr. 27. $Na_2CO_3 = 0{\cdot}942$ (Mol) | | | Nr. 28. $Na_2CO_3 = 0{\cdot}1884$ (Mol) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *t* in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III | *k* | *t* in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III | *k* |
| 30 | 11·7 | 0·001273 | 60 | 13·5 | 0·000720 |
| 60 | 21·9 | 0·001240 | 120 | 26·1 | 0·000732 |
| 90 | 31·1 | 0·001221 | 240 | 47·4 | 0·000732 |
| 120 | 39·9 | 0·001224 | 300 | 56·7 | 0·000736 |
| 150 | 47·9 | 0·001223 | 360 | 65·2 | 0·000739 |
| 180 | 55·3 | 0·001224 | 420 | 72·5 | 0.000736 |
| 210 | 62·0 | 0·001221 | ∞ | 142·3 | |
| 330 | 84·1 | 0·001222 | | | |
| 390 | 92·9 | 0·001229 | | | |
| 450 | 100·5 | 0·001239 | | | |
| 510 | 106·8 | 0·001245 | | | |
| ∞ | 139·0 | | | | |
| | | 0·001233 | | | 0·000732 |

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

| Nr. 29. $Na_2CO_3 = 0.0942$ (Mol) | | |
|---|---|---|
| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer VI | $k$ |
| 60 | 11·9 | 0·000523 |
| 120 | 22·9 | 0·000522 |
| 270 | 47·2 | 0·000522 |
| 330 | 55·5 | 0·000519 |
| 390 | 63·3 | 0·000518 |
| 450 | 70·9 | 0·000520 |
| ∞ | 170·2 | |
| | | 0·000521 |

| Nr. 30. $Na_2CO_3 = 0.0471$ (Mol) | | |
|---|---|---|
| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer II | $k$ |
| 60 | 14·2 | 0·000417 |
| 180 | 40·0 | 0·000415 |
| 240 | 52·9 | 0·000425 |
| 300 | 64·0 | 0·000422 |
| 360 | 74·1 | 0·000418 |
| 420 | 84·0 | 0·000417 |
| ∞ | 253·1 | |
| | | 0·000419 |

Tabelle 23.

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3.$$

| $Na_2CO_3$ Mol in Liter | Geschw.-Konst. | Hydrolysiert | $C$ |
|---|---|---|---|
| 0·942 | 0·001233 | 0·53 % | 0·0000262 |
| 0·1884 | 0·000732 | 1·56 | 0·0000466 |
| 0·0942 | 0·000521 | 2·22 | 0·0000475 |
| 0·0471 | 0·000419 | 3·57 | 0·0000623 |

erfolgt. Sie ist nur in einem sehr engen Gebiete unveränderlich, weil der Dissociationszustand des kohlensauren Natriums nicht streng nach obiger Gleichung definiert werden kann.

Shields erhielt nach seiner Verseifungsmethode mit kohlensaurem Natrium folgende Werte:

| Mol in Litern | Hydrolysiert |
|---|---|
| 0·19 | 2·12% |
| 0·094 | 3·17 |
| 0·0477 | 4·87 |
| 0·0238 | 7·10 |

Die von mir erhaltenen Werte sind von derselben Grössenordnung wie die Shieldsschen, sie weichen aber von den letzteren stark ab. Die Ursache der Abweichung ist mir unbekannt.

### 6. Einfluss der Neutralsalze auf die Reakionsgeschwindigkeit.

Bekanntlich haben Neutralsalze einen bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen. Dieser Einfluss ist bei den schwachen Elektrolyten ein anderer, wie bei den starken. Bei ersteren ist es hauptsächlich der Einfluss auf den Dissociationsgrad, der eine starke Verminderung der Geschwindigkeit hervorruft. Anders bei den starken Elektrolyten. Hier ist der Einfluss der Neutralsalze meisten-

teils gerade entgegengesetzt, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von Neutralsalzen zu den starken Basen grösser. Diese Erscheinungen sind besonders von Arrhenius bei der Verseifung der Ester durch Basen[1]) und bei der Zuckerinversion[2]) beobachtet worden.

Ich möchte das Ergebnis einiger Versuche hier mitteilen, die sich hierauf beziehen.

Tabelle 24.

No. 31. 0·0942-n. $NaOH$ + 0·471-n. $NaCl$.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 18·7 | 0·01924 |
| 10 | 33·4 | 0·01902 |
| 20 | 54·6 | 0·01882 |
| 25 | 61·9 | 0·01860 |
| 30 | 68·5 | 0·01881 |
| 35 | 73·6 | 0·01886 |
| 40 | 77·7 | 0·01891 |
| 45 | 80·8 | 0·01882 |
| 50 | 83·6 | 0·01898 |
| 55 | 85·7 | 0·01899 |
| 60 | 87·2 | 0·01882 |
| ∞ | 94·2 | |
| | | 0·01890 |

No. 32. 0·0942-n. $NaOH$ + 0·942-n. $NaCl$.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer VI. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 20·1 | 0·01660 |
| 10 | 37·0 | 0·01676 |
| 15 | 50·9 | 0·01680 |
| 20 | 62·3 | 0·01681 |
| 25 | 71·9 | 0·01690 |
| 30 | 79·7 | 0·01693 |
| 35 | 86·2 | 0·01699 |
| 40 | 91·5 | 0·01702 |
| 45 | 96·0 | 0·01713 |
| 50 | 99·3 | 0·01702 |
| 55 | 102·3 | 0·01707 |
| 60 | 104·7 | 0·01709 |
| ∞ | 115·6 | |
| | | 0·01693 |

No. 33. 0·0942-n. $NaOH$ + 1·413-n. $NaCl$.

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer IV. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 22·0 | 0·01584 |
| 10 | 39·9 | 0·01566 |
| 15 | 54·9 | 0·01560 |
| 20 | 67·7 | 0·01565 |
| 25 | 78·0 | 0·01556 |
| 30 | 86·9 | 0·01559 |
| 35 | 94·4 | 0·01563 |
| 40 | 100·7 | 0·01568 |
| 45 | 105·8 | 0·01566 |
| 50 | 110·1 | 0·01567 |
| 55 | 113·8 | 0·01572 |
| 60 | 116·9 | 0·01578 |
| ∞ | 131·8 | |
| | | 0·01567 |

[1]) Diese Zeitschr. 1, 110 (1887).
[2]) Diese Zeitschr. 4, 237 (1889).

No. 34.

0·0942-n. $NaOH$ + 0·942-n. $NaNO_3$

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer V. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 21·6 | 0·01542 |
| 10 | 39·8 | 0·01547 |
| 15 | 55·2 | 0·01555 |
| 20 | 67·9 | 0·01555 |
| 25 | 78·6 | 0·01557 |
| 30 | 87·6 | 0·01560 |
| 35 | 95·2 | 0·01566 |
| 40 | 101·5 | 0·01569 |
| 45 | 106·6 | 0·01566 |
| 50 | 110·8 | 0·01562 |
| 55 | 114·5 | 0·01565 |
| 60 | 117·5 | 0·01564 |
| ∞ | 132·8 | |
| | | 0·01559 |

No. 35.

0·0942-n. $NaOH$ + 0·942-n. (Mol.) $Na_2S_2O_3$

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer III. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 19·6 | 0·02094 |
| 10 | 34·8 | 0·02078 |
| 15 | 46·8 | 0·02074 |
| 20 | 56·3 | 0·02074 |
| 25 | 63·8 | 0·02076 |
| 30 | 69·7 | 0·02076 |
| 35 | 74·3 | 0·02074 |
| 40 | 77·9 | 0·02070 |
| 45 | 80·8 | 0·02071 |
| 50 | 83·0 | 0·02074 |
| 55 | 84·8 | 0·02064 |
| 60 | 86·2 | 0·02062 |
| ∞ | 91·5 | |
| | | 0·02074 |

No. 36.

0·0942-n. $NaOH$ + 0·471-n. (Mol.) $Na_2SO_4$

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer IV. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 27·2 | 0·02176 |
| 10 | 48·4 | 0·02178 |
| 15 | 64·8 | 0·02174 |
| 20 | 77·8 | 0·02183 |
| 25 | 87·8 | 0·02184 |
| 30 | 95·7 | 0·02191 |
| 35 | 101·7 | 0·02190 |
| 40 | 106·5 | 0·02198 |
| 45 | 110·1 | 0·02196 |
| 50 | 112·9 | 0·02195 |
| 55 | 115·1 | 0·02196 |
| 60 | 116·8 | 0·02196 |
| ∞ | 122·7 | |
| | | 0·02188 |

No. 37.

0·0942-n. $NaOH$ + 0·942-n. (Mol.) $Na_2SO_4$

| $t$ in Min. | Zahl der Teilstriche Dilatometer V. | $k$ |
|---|---|---|
| 5 | 25·0 | 0·02276 |
| 10 | 44·0 | 0·02259 |
| 15 | 58·9 | 0·02267 |
| 20 | 70·5 | 0·02278 |
| 25 | 79·3 | 0·02280 |
| 30 | 86·2 | 0·02290 |
| 35 | 91·5 | 0·02300 |
| 40 | 95·5 | 0·02304 |
| 45 | 98·5 | 0·02301 |
| 50 | 100·8 | 0·02298 |
| 55 | 102·6 | 0·02299 |
| 60 | 103·9 | 0·02288 |
| ∞ | 108·5 | |
| | | 0·02287 |

Die Salze haben einen verschiedenen, rein individuellen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung des Diacetonalkohols. Von den untersuchten Salzen rufen Natriumchlorid, Natriumnitrat und Natriumthiosulfat eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit, dagegen Natriumsulfat eine Erhöhung hervor.

Behufs besserer Orientierung stelle ich in einer Tabelle alle Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten zusammen, daneben die von Arrhenius[1]) bei der Verseifung der Ester mit denselben Salzen erhaltenen Resultate.

[1]) Diese Zeitschr. 1, 116 (1887).

Tabelle 25.

| | $k$ | Erhöhung in % | Arrhenius, Verseifung |
|---|---|---|---|
| 0·0942-norm. $NaOH$ | 0·02181 | | |
| „ „ + 0·942-norm. $NaCl$ | 0·01693 | — 22·4 | — 11·8 [1] |
| „ „ + 0·942-norm. $NaNO_3$ | 0·01559 | — 28·5 | — 22·4 |
| „ „ + 0·942-norm. $Na_2S_2O_3$ | 0·02079 | — 4·7 | + 1·8 |
| „ „ + 0·942-norm. $Na_2SO_4$ | 0·02287 | + 4·9 | + 12·1 |

Einfluss der Konzentration.

| | $k$ | Erhöhung in % beob. | Erhöhung in % ber. |
|---|---|---|---|
| 0·0942-norm. $NaOH$ + 1·413-norm. $NaCl$ | 0·01567 | — 28·2 | — 33·6 [2] |
| „ „ + 0·942-norm. $NaCl$ | 0·01693 | — 22·4 | (— 22·4) |
| „ „ + 0·471-norm. $NaCl$ | 0·01890 | — 13·3 | — 11·2 |
| 0·0942-norm. $NaOH$ + 0·942 (Mol) $Na_2SO_4$ | 0·02287 | + 4·9 | (+ 4·9) |
| „ „ + 0·471 (Mol) $Na_2SO_4$ | 0·02188 | + 0·3 | + 2·4 |

Eine strenge Proportionalität zwischen der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten und den Konzentrationen des Salzes ist nicht vorhanden.

Höchst interessant ist der unverkennbare Parallelismus zwischen den von mir erhaltenen Resultaten und denjenigen von Arrhenius bei der Verseifung. In beiden Fällen hat Natriumchlorid und Natriumnitrat einen erniedrigenden Einfluss. Natriumthiosulfat steht in der Mitte: in meinem Falle hat es einen kleinen erniedrigenden, bei der Verseifung einen kleinen erhöhenden Einfluss; dagegen bewirkt Natriumsulfat in beiden Fällen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

## D.

## Zusammenfassung der Resultate.

Zum Schluss möchte ich die erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen.

1. **Die Kondensation des Acetons und die Spaltung des Diacetonalkohols sind reversible Vorgänge, die zu einem Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen führen.**

2. **Beide Vorgänge werden durch $OH$-Ionen katalytisch beschleunigt.**

3. Das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol findet bei genügender Verdünnung (40%) in der Gleichung:

---

[1] Bei Arrhenius beträgt die Konzentration der zugesetzten Neutralsalze nicht 0·942, sondern 1·000 auf das Gemisch bezogen.

[2] Die Werte unter ber. sind proportional den Konzentrationen nach dem eingeklammerten Werte berechnet.

$$\frac{C_{\text{Diacetonalkohol}}}{C^2_{\text{Aceton}}} = K$$

seinen Ausdruck.

4. Die Gleichgewichtsuntersuchungen liefern einen experimentellen Beweis für den Satz von der Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Menge des Katalysators.

5. Das Gleichgewicht ist stark von der Temperatur abhängig und verschiebt sich bei tieferen Temperaturen zu Gunsten des Diacetonalkohols.

6. Die Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen ergeben, dass die Geschwindigkeit der Spaltung und demnach nach 4. auch die der Kondensation des Acetons eine eindeutige Funktion der Konzentration der *OH*-Ionen ist und sehr annähernd der letzteren proportional verläuft. Die bei den schwachen Basen gefundenen Abweichungen sind auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen, wie besonders durch gleichzeitige Leitfähigkeitsanomalien nachgewiesen wurde.

7. Die Geschwindigkeitsmessungen der Spaltung des Diacetonalkohols können vielleicht auch zur Messung der hydrolytischen Spaltung der Salze schwacher Säuren verwertet werden.

8. Neutralsalze haben einen starken, rein individuellen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Vorganges.

Ich ergreife hier die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, meinen wärmsten Dank für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit auszusprechen. Herrn Dr. Luther und insbesondere Herrn Dr. Bredig bin ich für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Dezember 1899.

---

# Studien zur Theorie der Dampfdrucke.

Von

R. Gahl.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

Es ist das Ziel der physikalischen Chemie, die Gesetze mathematisch zu formulieren, nach welchen die chemischen Prozesse vor sich gehen, und den Chemiker in den Stand zu setzen, mit Zugrundelegung einer Anzahl von Konstanten, die durch die Natur der Stoffe gegeben sind, Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen.

Solange man mit Berthelot annahm, dass die Wärmetönung eines chemischen Prozesses bestimmend sei für seinen Verlauf, musste es eine fundamentale Aufgabe der Chemie sein, für möglichst viele Reaktionen die Wärmetönungen festzustellen.

Seitdem wir nun aber wissen, dass nicht die Wärmetönung, sondern die von v. Helmholtz eingeführte freie Energie ein Mass der Affinität ist, erscheint es als eine der wesentlichsten Aufgaben der modernen Chemie, die Änderung der freien Energie für alle bekannten Reaktionen zu bestimmen.

Für Reaktionen in verdünnter Lösung ist es leicht, die maximale Arbeit zu berechnen, welche bei der Überführung aus dem Anfangszustand in den Endzustand geleistet wird, vorausgesetzt, dass man die Gleichgewichtskonstante kennt.

Für konzentrierte Lösungen dagegen wird diese Behandlung der Aufgabe häufig ungenau und kompliziert, und man schlägt, um die chemischen Prozesse in konzentrierten Lösungen der Rechnung zugänglich zu machen, besser den Umweg ein, dass man das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf einerseits und andererseits die Gleichgewichtskonstante in der gasförmigen Phase untersucht. Beispiele hierfür sollen später gegeben werden. Hiermit soll nur festgestellt werden, dass die Kenntnis von Dampfspannungen von enormer Wichtigkeit für die Chemie ist, und dass man bestrebt sein sollte, möglichst feine Methoden auszubilden, um Dampfspannungen zu messen.

Es handelt sich hier allerdings nicht um die gewöhnlichen totalen, sondern um Partialdampfspannungen, d. h. um die Spannungen, welche die im Gemisch vorhandenen Stoffe einzeln auszuüben vermögen. Häufig tritt der Fall ein, dass die eine Partialdampfspannung gegen die andere ganz verschwindet, dann ist die Folge, dass die Kurve des gesamten Dampfdruckes zusammenfällt mit der Partialdruckkurve der einen Komponente, so z. B. bei den von Dieterici gemessenen totalen Spannungen der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.

In den meisten Fällen dagegen kann man nicht den einen partiellen Dampfdruck gegen den anderen vernachlässigen, und hier ist eine Methode erforderlich, die gestattet, die beiden Spannungen unabhängig voneinander zu messen. Prinzipiell ist das sehr einfach, man braucht nur ein bestimmtes Volumen auszufüllen und dann die eine Komponente mit irgend einem Lösungsmittel zu absorbieren. Dann hat man in der absorbierten Menge, sofern die Gasgesetze gelten, ein Mass für den Dampfdruck. Allein praktisch stösst die Anwendung dieser Methode auf Schwierigkeiten, insbesondere deswegen, weil die Spannungen, deren Messung von grossem Werte ist, in den bei weitem häufigsten Fällen von unbequemer Kleinheit sind. Es ist also in erster Linie die Auffindung von Methoden wichtig, die dazu dienen können, ganz kleine Dampfdrucke zu messen. Eine solche Methode, zu der mir Herr Professor Nernst die Idee gegeben hat, habe ich auf seine Veranlassung ausgebildet. Sie soll im Folgenden beschrieben werden.

## Methode zur Messung kleiner Dampfdrucke.

Das Prinzip der angewandten Methode ist folgendes: Man lässt ein gemessenes Luftvolumen über die Substanz streichen, deren Dampfdruck man bestimmen will (wie bei den Methoden von Walker[1]) und anderen). Das Luftvolumen sättigt sich mit den Dämpfen, nehmen wir an mit den Dämpfen einer Salzsäurelösung, weil ich gerade diese Spannung gemessen habe. Man leitet nun dieses Luftquantum durch möglichst reines Wasser, dessen elektrolytische Leitfähigkeit man vorher untersucht hat. Die Salzsäure wird darin zurückgehalten und ändert die Leitfähigkeit desselben. Dann hat man in der Zunahme der Leitfähigkeit ein Mass für die absorbierte Salzsäuremenge, also auch für die Quantität der Salzsäure, die sich in der gasförmigen Phase befindet, und folglich auch, da man bei den kleinen Drucken, um die es sich

[1]) Diese Zeitschr. 2, 602 (1888).

hier handelt, die Gasgesetze als durchaus gültig ansehen kann, den Partialdampfdruck der Salzsäure in der wässerigen Lösung.

Es handelt sich also hier im wesentlichen um eine neue Verwendung der Leitfähigkeitsbestimmungen mit der Wheatstoneschen Brücke. Es ist ja bekannt, man vergleiche nur das Buch von Kohlrausch und Holborn, wie gute Dienste die Leitfähigkeitsbestimmungen allerseits in der Physik und in der physikalischen Chemie leisten, also etwa zur Bestimmung von Konzentrationen, von Löslichkeiten u. s. w. (vergl. z. B. Kohlrausch und Roses Löslichkeitsbestimmungen [1])). Die Methode, die ich ausgearbeitet habe, bildet also eine Erweiterung in der Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen und macht sich die Empfindlichkeit und Bequemlichkeit derselben zu nutze. In der That hat diese Methode der Dampfdruckmessung vor den anderen einerseits den Vorzug einer viel grösseren Empfindlichkeit, (die kleinen Drucke bis zu 0·001 mm herab sind noch nicht als untere Grenze zu betrachten), andererseits aber auch für jemanden, der sich gut darauf einarbeitet, den einer gewissen Bequemlichkeit, was natürlich nur cum grano salis zu verstehen ist, da Dampfdruckbestimmungen immer zu den schwierigsten in der Physik gehören werden.

## Beschreibung der Apparate.

Den wichtigsten Teil bildete naturgemäss das Gefäss, in welchem die Leitfähigkeit gemessen wurde. Ich will es einfach als Messgefäss bezeichnen. Ich habe ihm die in Fig. 1 in $1/2$ der natürlichen Grösse gezeichnete Form gegeben. Bei *a* trat der Gasstrom ein und passierte zunächst eine kleine Kugel, die den Zweck hatte, das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu erschweren. In diese mündete das ganz enge Rohr *c*, welches mit dem anderen Ende in den Raum *d* führte, wo sich die beiden Platinelektroden befanden. In diesen Raum wurde auch das Wasser gebracht, das vor dem Versuche mit einer feinen Pipette in die Öffnung bei *f* einpipettiert wurde, in den meisten Fällen nicht mehr als 1 ccm. Nach oben hin hatte dieser Raum dann wieder eine Erweiterung, welche bezweckte, dass Luftblasen die Flüssigkeit verlassen konnten, ohne sie mit in die Höhe zu wirbeln. Dann verengte sich die Röhre und

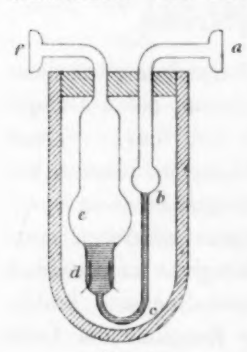


Fig. 1.

[1]) Wied. Ann. 50, 136 (1893).

setzte sich fort in die Austrittsöffnung *f*. Der ganze Apparat wurde zum Schutze mit einem äusseren Mantel umgeben, bestehend aus einem Glasgefäss, das oben durch einen den Apparat tragenden Korkstopfen abgeschlossen wurde. Der Stopfen wurde mit einer dicken Schicht Marineleim überzogen, die das Thermostatenwasser, in welchem sich der Apparat beim Versuch befand, von dem unteren Teil des Apparates abhielt, wo es sonst Nebenschluss verursacht hätte. Die Zuleitungsdrähte für den Strom führten von den Platinelektroden im Messapparate aus durch die Glaswände in den Luftmantel und dann durch Glasröhren, welche in den abschliessenden Stopfen eingelagert waren, in den Aussenraum. (In der Figur sind der Deutlichkeit wegen diese Leitungen fortgelassen.)

Der eigentliche Apparat war aus Jenenser Normalglas hergestellt worden. Ich hatte ursprünglich schlechtere Gläser verwendet, ihre grosse Löslichkeit in Wasser, die auch durch Ausdämpfen nur zum Teil zu beseitigen war, veranlasste mich indessen, das gute Jenenser Glas zu verwenden. Die Platinelektroden verwendete ich im Interesse der grösseren Reinlichkeit und der glatten Oberfläche (s. u.) unplatiniert. Es wurde dadurch allerdings die Genauigkeit der Messung, die Schärfe des Minimums etwas verringert, indessen konnte man das mit in den Kauf nehmen, weil immerhin die Ablesefehler an der Brücke infolge Unschärfe des Minimums klein waren gegen andere nicht ganz zu vermeidende Fehler.

Eine sehr unangenehme Fehlerquelle war zunächst die Kondensation an den Gefässwänden. Die geringste Temperaturschwankung bringt bei vollkommen gesättigten Dämpfen leicht eine Kondensation zustande. Und schon eine Spur von Feuchtigkeit an den Wänden macht den ganzen Versuch unmöglich. Im Anfang meiner Versuche, als ich auf diese Fehlerquelle noch nicht so genau achtete, habe ich überhaupt keine Salzsäure in das Messgefäss bekommen. Sie wurde einfach von den Wänden verschluckt. Diese Fehlerquelle ist gerade bei der verdünnten Salzsäure besonders gross, weil infolge der grossen elektrolytischen Dissociation die gasförmige Phase nur ganz wenig Salzsäure im Verhältnis zum Wasser enthält. Tritt nun an irgend einer Stelle eine Kondensation auf, so muss man ganz ausserordentlich viel Dämpfe überleiten, bis die kondensierte Menge der Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung hat wie die übrige, also keine Salzsäure mehr absorbiert. Um diesen Einfluss nach Möglichkeit zu eliminieren, habe ich folgende Vorsichtsmassregeln getroffen. In den Gefässen, welche die Flüssigkeit enthielten, deren Dampfspannung bestimmt werden sollte, wurden alle Wände von

vornherein mit Salzsäure benetzt. In dem Messgefässe war es dagegen nur möglich, die Grösse der Wände auf ein Minimum zu reduzieren und diese durch einen Überzug möglichst unschädlich zu machen. Ich habe diesen Überzug dadurch hergestellt, dass ich geschmolzenes Paraffin durch die Öffnung *a* bis zur Mündung des engen Rohres *c* in das Gefäss *d* eingesogen und nach kurzer Zeit wieder ausgestossen habe. Es blieb eine dünne, gut haftende Haut von Paraffin zurück. Somit war die Glasoberfläche, die eine Kondensation infolge hygroskopischer Eigenschaften zu begünstigen scheint, ganz vermieden.

Leider hatte der Paraffinüberzug einen anderen Übelstand im Gefolge. Die Bildung und das Loslösen von Luftblasen trat nicht mehr in dem engen Rohr *c* ein, sondern erst im unteren Teile des Gefässes *d*. Es setzten sich auch Luftblasen fest in dem engen Zwischenraum zwischen Glaswand und Elektrode. Natürlich wurde dadurch eine Leitfähigkeitsbestimmung unmöglich gemacht, wenigstens während des Durchleitens von Luft, und es lag mir gerade viel daran, jederzeit, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, Messungen machen zu können. Ich musste daher aus dem an *d* stossenden Teile des Rohres *c* das Paraffin wieder herauslösen. Das war nicht schädlich, weil nunmehr das Rohr, soweit die Wand paraffinfrei war, auch von der Flüssigkeit bespült wurde, so dass die Glaswände nicht schädlich wirken konnten und nun auch die Luftblasenbildung innerhalb des Rohres *c* eintrat. Die Luftblasen durcheilten den Raum *d* dann sehr schnell und verursachten im Telephon einen kurz abgebrochenen Ton, der die Beobachtung nicht sehr erschwerte.

Um zu vermeiden, dass von vornherein Spuren von Feuchtigkeit im Apparat waren, wurde derselbe, wenn er nicht in Gebrauch war, immer im Exsikkator aufbewahrt. Erst möglichst spät wurde er mit Flüssigkeit beschickt, natürlich nicht etwa von *a*, sondern von *f* aus. Dann wurde er möglichst schnell mit den anderen Apparaten zusammengesetzt und in den Thermostaten versenkt. Nach etwa einer Stunde hatten die versenkten Apparate die Temperatur des Thermostaten erreicht, und man konnte einen Luftstrom durchschicken, ohne Kondensation befürchten zu müssen. Trotz aller Vorsichtsmassregeln ging eine Zeitlang, wenigstens mehrere Stunden hindurch, nur äusserst wenig an Salzsäure über, aber wenn der Sättigungszustand der Gefässwände nahezu erreicht war, steigerte sich diese Quantität bedeutend und näherte sich bei konstanter Durchleitgeschwindigkeit einem Grenzwert, der beobachtet und nun möglichst genau gemessen wurde. Eine unvermeidliche Unannehmlichkeit war es immerhin noch, dass dieser Grenzwert zu langsam erreicht wurde, und viele Versuche scheiterten daran, dass er überhaupt

nicht zu erreichen war, wenn man nicht die Beobachtungszeit auf mehr als einen Tag ausdehnen wollte. Andererseits war ein schnelleres Durchleiten des Luftstromes, solange wenig Salzsäure überging, was ja den Versuch beschleunigt hätte, deswegen unzweckmässig, weil in diesem Falle, bevor die Sättigung der Gefässwände erreicht war, und also die eigentliche Messung beginnen konnte, eine unverhältnismässig grosse Quantität von Chlorwasserstoff überging. Der Leitungswiderstand im Messgefäss wurde dadurch ganz bedeutend verringert und damit die Messung der Leitfähigkeitszunahme ungenauer.

Für die Verwendung dieses Messapparates lässt sich schon aus diesen Erfahrungen schliessen, dass es durchaus genügend ist, ein einziges Messgefäss zu verwenden, anstatt, wie ich es zur Kontrolle bisweilen gethan habe, zwei Messgefässe hintereinander zu schalten. Denn wenn schon so geringe Spuren von Feuchtigkeit an den Wänden des *HCl* quantitativ zurückhalten können, muss es um so mehr das dazu bestimmte Wasser thun.

Bei der Messung noch geringerer Drucke, als ich sie gemessen habe, wird es nach diesen Beobachtungen unvermeidlich sein, die Beobachtungszeit auf mehrere Tage auszudehnen, aber dann wird man auch für ganz minimale Drucke gute Resultate erwarten können. Übrigens zeigen diese Erfahrungen auch das sehr deutlich, dass eine statische Messung so kleiner Drucke eine Unmöglichkeit ist.

Eine Aufgabe, die ebenso wichtig war, wie die, den verdampfenden Chlorwasserstoff möglichst genau zu bestimmen, war es andererseits, eine durchaus vollständige Verdampfung zu erzielen von der Grösse, wie sie eben der Dampftension entspricht.

Ich versuchte das bei den Vorversuchen durch eine Art von Waschflaschen zu erreichen, die so konstruiert sind, dass jede austretende Luftblase gezwungen ist, durch ein Schlangenrohr ihren Weg zu nehmen und eine kleine Flüssigkeitssäule darin mit sich emporzuheben, die sie dann am oberen Ende wieder auswirft. Die Flaschen haben infolge der innigen Vermengung von Gas und Flüssigkeit und wegen des langen Aufenthaltes der Luftblasen in dem Schlangenrohr wirklich den Vorteil, vollständige Sättigung des Gasraumes mit den Dämpfen der Flüssigkeit zu erzielen. Für diese feinen Dampfdruckmessungen waren sie gleichwohl zuerst unbrauchbar, weil die am oberen Ende des Schlangenrohrs abfallenden Flüssigkeitstropfen spritzten und so veranlassten, dass Flüssigkeit in ganz fein verteiltem Zustande mechanisch mitgeführt wurde.

Ich habe dann versucht, diesen Fehler ganz radikal zu vermeiden, indem ich die Luft einfach in dünner Schicht über die Flüssigkeit

streichen liess, die in ein horizontales Rohr von elliptischem Querschnitt gefüllt wurde, bin aber aus Rücksicht auf die grössere Bequemlichkeit wieder auf die Flaschen zurückgekommen, die ich mir zweckentsprechend in der Form der Fig. 2 konstruierte. Bei *a* tritt die Luft ein, geht bei *b* aus einer Spitze in den kleinen Trichter über und nimmt nun durch das Schlangenrohr Flüssigkeit mit, welches sie bei *c* auswirft. Um das Spritzen zu verhindern, ist das Ende des Schlangenrohres so gebogen, dass es dem vertikalen Rohr direkt gegenübersteht, so dass die ausgetriebene Flüssigkeit einfach daran herunterläuft. Diese Form der Absorptionsgefässe ist äusserst bequem und zuverlässig. Ich habe stets mehrere davon hintereinander geschaltet, teils um die Konzentration im letzten Gefäss durchaus konstant zu halten, teils um die Absorption noch vollständiger zu gestalten, und habe dann gefunden, dass sie den Zweck, dem sie dienen sollen, vollkommen erfüllen.

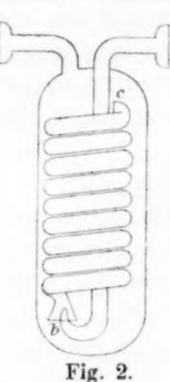


Fig. 2.

Um das Luftquantum zu messen, welches ich durchschickte, liess ich im Anfang dasselbe aus einer grossen Mariotteschen Flasche verdrängen und bestimmte das dazu nötige Wasser. Indessen war diese Methode der Abmessung des Luftvolumens unbequem und ungenau. Ich habe dann später ebenso wie Dolezalek[1]) bei seinen Messungen grosser Partialsalzsäurespannungen an Stelle von Luft Knallgas angewendet, das ich durch elektrolytische Zersetzung verdünnter Kalilauge darstellte, habe aber nicht wie dieser das Knallgasvolumen dadurch bestimmt, dass ich das Voltameter vor und nach dem Versuche wog, denn es war für mich ja wesentlich, Reihenbeobachtungen zu machen, um eine Kontrolle darüber zu haben, wie weit die Sättigung der Gefässwände vorgeschritten war. Ich konnte das in bequemer und hinreichend genauer Weise dadurch zustandebringen, dass ich die Intensität des elektrolysierenden Stromes von Zeit zu Zeit mittels eines im Nebenschluss liegenden Edelmannschen Torsionsgalvanometers mass. Den Strom hielt ich während der Messungen dadurch annähernd konstant, dass ich ihn erzeugte durch eine Akkumulatorenbatterie von grosser Kapazität. Bei gleichbleibender geringer Stromentnahme, wie ich sie hatte, fällt die Stromstärke ganz langsam und kontinuierlich ab, so dass man durch Messung von Zeit und Stromintensität recht ge-

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 321 (1899).

nau die Elektrizitätsmenge bestimmen kann, welche das Voltameter passiert hat. Daraus berechnet sich dann nach dem Faradayschen Gesetz ohne weiteres die zersetzte Wassermenge und daraus das Volumen, welches das Knallgas bei 25° (Temperatur des Thermostaten) einnimmt.

Aus dem Voltameter gelangte das Knallgas zunächst in eine Waschflasche, die den Zweck hatte, mechanisch mitgerissene Kalilauge zurückzuhalten, und darauf durch einen ganz zuverlässigen Schlauch in die Reihe der Absorptions- und Messgefässe, die sämtlich im Thermostaten untergebracht waren, dann ins Freie.

Für die Verbindung aller im Thermostaten befindlichen Gefässe verwendete ich zuerst möglichst gute Schlauchverbindungen, konnte aber dabei zu keinen konstanten Resultaten kommen und entschloss mich dann, die Glasschliffe zu verwenden, welche v. Babo angegeben hat.

Die Enden der Glasröhren, welche mit einander verbunden werden sollen, sind, wie ich es bei dem Absorptions- und bei dem Messgefäss gezeichnet habe, zu einem eben geschliffenen Flansch verdickt. Die ebenen Schliffe werden nun einfach durch Klemmen aneinander gepresst. Es ergiebt sich auf diese Weise ein sehr zuverlässiger Verschluss. Als Dichtungsmittel habe ich bisweilen ganz dünne Gummiplättchen, meist aber eine Mischung von Paraffin und Vaseline verwendet und in beiden Fällen dadurch bedingte Fehlerquellen nicht wahrgenommen.

Die einzelnen Apparate wurden mit Hilfe dieser Schliffe starr mit einander zu einer Kolonne verbunden. So konnten sie alle gleichzeitig in das Thermostatengefäss versenkt und wieder herausgehoben werden.

Der Thermostat, der die Temperatur des Bades konstant auf 25° hielt, war von derselben Konstruktion, wie sie von Dolezalek angegeben ist. Wesentlich daran ist die starke Rührung durch eine Turbine, die ich durch einen Heissluftmotor antrieb. Ferner eine sehr lange mit Chloroform gefüllte Kupferschlange von nur mässiger Dicke und eine elektrische Regulierung. Damit das Quecksilber, welches den Stromschluss vermittelte, nur möglichst wenig verschmutzte, liess ich nur den Strom eines kleinen Leclanché-Elementes hindurchgehen, der durch ein Relais erst einen stärkeren Strom auslöste. Dieser stärkere Strom zog dann erst einen Eisenklotz an, der den Gasstrom versperrte, wenn die Temperatur ein wenig gestiegen war. Das Kontaktquecksilber übergoss ich mit Petroleum. Durch die Funken bildete sich dann Kohle, die sich aber sehr leicht von dem Quecksilber trennen liess. Der Thermostat wirkte vorzüglich und hielt die Temperatur bei passend gewählter

Flammendifferenz auf Bruchteile von 0·01° konstant, was an einem in 0·01° geteilten Beckmannschen Thermometer stündlich kontrolliert wurde.

Über die Leitfähigkeitsbestimmung ist nur zu sagen, dass sie nach der gewöhnlichen Kohlrauschschen Methode mit Telephon ausgeführt wurde. Als Vergleichswiderstände dienten zwei nach Chapeyron gewickelte Widerstände von je 10000 $\Omega$ von Edelmann. Zuweilen wurde diesen eine ganz kleine Kapazität parallel geschaltet.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich etwa folgendermassen. Die Absorptionsgefässe werden mit Salzsäure von gemessener Konzentration beschickt. In das Messgefäss pipettiert man reines Wasser ein. (Ich reinigte dasselbe durch Durchleiten von Luft.) Dann werden die Apparate an einander geschraubt und über dem Thermostaten aufgehängt. Die Reihe der Apparate wird nun in den Thermostaten versenkt, der sich schon vorher auf konstanter Temperatur befindet. Eine Stunde etwa muss man dann warten, bis die Temperaturdifferenzen genügend ausgeglichen sind, und man mit dem Überleiten von Knallgas beginnen kann. Man schliesst dazu den elektrolysierenden Strom mit so viel Widerstand, dass zunächst nur ein schwacher Knallgasstrom hindurch geht. Dieser schwache Gasstrom, der schon in den ersten Gefässen die Temperatur von 25° annimmt, gleicht die letzten Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Teilen des Apparates aus. Man kann nun Widerstand herausnehmen, um einen starken Knallgasstrom zu erzeugen. Aber trotz des starken Gasstromes geht im Anfang keine Spur von Chlorwasserstoff über, wie man aus den ersten Leitfähigkeitsmessungen ersieht. Sobald aber eine Leitfähigkeitszunahme eintritt, schwächt man den elektrolysierenden Strom. Einer gleichen Elektrizitätsmenge entspricht jetzt eine wachsende Menge transportierten $HCl$, so dass man den Strom immer weiter schwächen kann. Man wird ihn schliesslich konstant halten bei stärkeren Drucken auf etwa 0·01 Amp., bei kleineren auf etwa 0·1 Amp. und nun in regelmässigen Intervallen die Leitfähigkeitszunahme beobachten. Um eine Vorstellung von dem Verlauf eines Versuches zu geben, teile ich hier die Ergebnisse eines Versuches mit.

Bis 1 Uhr zunehmende Mengen $HCl$ im Dampf. $t$ bezeichnet die Temperatur abgelesen am Beckmannschen Thermometer in Graden mit willkürlichem Nullpunkt. $L$ Ablesung der Wheatstoneschen Brücke, $A$ des Torsionsgalvanometers. In der letzten Kolonne steht die aus den entsprechenden Werten von $L$ und $A$ berechnete Leitfähigkeitszunahme pro Liter Knallgas mit einer Konstanten multipliziert. Diese Grösse, die eigentlich konstant sein sollte, ist ein Mass für den Dampfdruck. Diese Zahlen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate

verwertet und mit Hilfe der Konstanten der Instrumente und u. s. w. der wahrscheinlichste Wert für die Dampfspannung berechnet.

| | $t$ | $L$ | $A$ | $D$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 Uhr 15 Min. | 529·5 | 347·5 | | |
| 2 „ 15 „ | 529·5 | 463·0 | 85·2 | 37·7 |
| 2 „ 45 „ | 529·5 | 511·0 | 83·2 | 32·4 |
| 3 „ 15 „ | 529·5 | 556·0 | 81·9 | 36·7 |
| 3 „ 45 „ | 529·5 | 588·0 | 80·1 | 40·4 |
| 4 „ 15 „ | 529·5 | 618·5 | 78·9 | 33·2 |
| 4 „ 45 „ | 529·5 | 647·0 | 77·8 | 41·8 |
| 5 „ 15 „ | 529·5 | 667·0 | 76·8 | 39·7 |
| 5 „ 45 „ | 529·5 | 526·0 | 75·8 | 40·2 |
| 6 „ 45 „ | 529·5 | 566·5 | 74·0 | 40·4 |
| 7 „ 45 „ | 530 | 601·0 | 73·0 | 40·7 |

Konzentration: 3·74-norm. *HCl*.

Es ist zum Schluss vielleicht noch nützlich, eine Skizze der gesamten Versuchsanordnung zu geben (Fig. 3)[1].

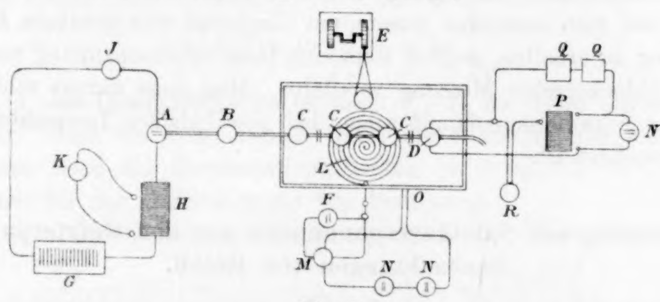



Fig. 3.

*A* Voltameter. *B* Waschflasche. *C* Absorptionsgefäss. *D* Massgefäss. *E* Heissluftmotor. *F* Kleines Leclanchéelement. *G* Akkumulatorenbatterie. *H* Vorschaltwiderstand. *I* Ampèremeter. *K* Torsionsgalvanometer. *L* Thermostatenschlange. *M* Relais. *N* Galvanisches Element. *O* Leitung zum Brenner. *P* Walzenbrücke. *Q* Vergleichswiderstand. *R* Telephon.

Berechnung der Versuche. Es ergeben sich für den Dampfdruck in Millimetern von Salzsäurelösungen folgende Beziehungen zur Leitfähigkeitszunahme pro Ampèreminute:

$$D = \frac{2\,F.v_1.w.c.b}{60.v_2.\Delta.(b+\beta)} \cdot \frac{L}{n}.$$

Hierin bedeutet:

$F$ Ladung eines g-Ions in Coulomb = 96540,

$v_1$ Volumen von 1 g-Mol. *HCl* bei 25°, 760 mm Druck = 24 l,

$v_2$ Volumen von 1 g-Mol. $H_2 + \frac{O_2}{2}$ bei 25°, 760 mm Druck = 36 l,

$\Delta$ Äquivalentleitvermögen der Salzsäure bei 25° = 420,

[1] In Fig. 3 ist irrtümlich an Stelle des Induktoriums für die Leitfähigkeitsbestimmung ein galvanisches Element gezeichnet.

$w$ Widerstandskapazität des Messgefässes,
$c$ eingefüllte Wassermenge in ccm,
$b$ Barometerstand,
$\beta$ Partialspannung des Wassers im Gemisch,
$\frac{L}{n}$ Leitfähigkeitszunahme pro Ampèreminute.

Diese letzte Grösse wurde aus den Versuchen direkt entnommen und daraus die Salzsäurespannung berechnet. Das Korrektionsglied $\beta$ wurde aus den Roloffschen Beobachtungen[1]) des Gefrierpunktes von Salzsäure verschiedener Konzentration berechnet.

Die Versuchsresultate dieser Salzsäurespannungen enthält der nächste Abschnitt S. 23.

Ursprünglich hatte ich diese Methode der Dampfdruckmessung dazu ausgebildet, um Schwefelsäurepartialdrucke messen zu können. Es zeigte sich indessen, dass dies unmöglich war. Die konzentrierten Schwefelsäuren, die man anwenden musste, um überhaupt eine messbare $H_2SO_4$-Spannung zu erhalten, zeigten stets eine Dissociationsspannung von $SO_2$, welche jede korrekte Messung vereitelte. Man muss daraus schliessen, dass der Schwefelsäuredampf schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil dissociiert ist.

## Berechnung von Salzsäurespannungen aus den Gefrierpunktsbeobachtungen von Roloff.

Mittels der im vorigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Anordnung habe ich einige Partialdrucke der Salzsäure in Gemischen mit Wasser bestimmt. Die Salzsäure-Partialdampfdruckkurve steht nun, wie man aus dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik ableiten kann, in einer gewissen Beziehung zur Partialdruckkurve des Wassers. Es sollen im folgenden die Resultate meiner Messungen dazu verwendet werden, diese Beziehung zu prüfen.

Der Zusammenhang zwischen den Partialdampfspannungen ist zuerst klar erkannt worden von Nernst[2]).

Als Differentialgleichung ist diese Beziehung besonders einfach und ist in dieser Form von Duhem[3]) und später von Margules[4]) verwendet worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **18** 572 (1895).
[2]) Theoretische Chemie (1. Aufl.) 1893.
[3]) Trav. et Mém. des Facultés de Lille Nr. 12 und 13 (1894).
[4]) Wiener Sitzungsberichte **104**, 1243 (1895).

Die Wasserdampfspannungen von Salzsäurewassergemischen sind zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht gemessen worden, aber wir haben sehr schöne bis zu ziemlich hohen Konzentrationen gehende Gefrierpunktsbestimmungen von wässerigen Salzsäurelösungen[1]), die vor direkten Dampfspannungsmessungen den Vorzug grösserer Genauigkeit haben und sich ohne grosse Schwierigkeit auf Dampfdrucke umrechnen lassen. Aus den so berechneten Wasserpartialdrucken lässt sich dann vermittelst der Duhemschen Beziehung die Salzsäurespannungskurve bis auf einen konstanten Faktor berechnen und mit den gemessenen Spannungen vergleichen. Vorher soll aber noch die Duhemsche Gleichung abgeleitet und interpretiert werden.

### Differentialgleichung der Partialdampfspannungen.

Ich denke mir $n_1$ Moleküle eines Stoffes mit $n_2$ Molekülen eines anderen Stoffes vermischt. Die Vermischungsarbeit hat den Wert:

$$A = RT\left[n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right],$$

wo $p_1$, $p_2$ die Dampfdrucke im Gemisch $P_1$, $P_2$ im freien Zustande bezeichnen. Sind die Komponenten Gase, die Mischung eine Flüssigkeit, so kämen noch die Kondensationsarbeiten $(n_1 + n_2) RT$ dazu. Diese sind aber für das Gemisch nicht von Bedeutung.

Daraus ergiebt sich, wenn man $n_1$ verändert, während $n_2$ konstant bleibt:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT\left[\ln \frac{P_1}{p_1} - \left(n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_1}\right)\right].$$

Die Gasgesetze sind dabei als gültig vorausgesetzt.

Denkt man sich diesen Prozess nun physikalisch ausgeführt, also ein Molekül des Stoffes 1 dem Gemisch hinzugefügt, so sieht man sofort, dass dabei nur Arbeit gegen den Druck $p_1$ geleistet wird, es gilt also auch die Gleichung:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT \ln \frac{P_1}{p_1}.$$

Beide Gleichungen können aber nur gleichzeitig gelten, wenn:

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial p_1} = 0. \qquad (1)$$

Ebenso könnte man durch Differentiation nach $n_2$ natürlich auch ableiten:

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2} = 0.$$

---

[1]) Roloff, Diese Zeitschr. 18, 572 (1895).

Wenn man im Sinne behält, dass nur die Konzentration variiert werden darf, kann man die Gleichung auch wohl schreiben:

$$\frac{d \ln p_2}{d \ln p_1} = - \frac{n_1}{n_2}.$$

Man sieht, dass nur eine Variable wesentlich ist, nämlich die Zusammensetzung des Gemisches. Die Konzentration rechnet man hierbei zweckmässig nach einem anderen als dem gewöhnlichen Massstabe, indem man als unabhängige Variable das Verhältnis der Molekülzahl der Komponente 1 zur Gesamtmolekülzahl einführt. Also:

$$n_1 + n_2 = 1.$$

Dann heisst die Gleichung, wenn wir die neue Variable $x$ nennen:

$$\frac{d \ln p_2}{d \ln p_1} = - \frac{x}{1 - x}. \tag{2}$$

Der Vorzug dieser Konzentrationszählung ist der, dass sämtliche mögliche Konzentrationen im Intervall von 0 bis 1 liegen, und dass die Lösungen dieser Differentialgleichung als Funktionen von $x$ besonders einfache Gestalt annehmen.

Diese Beziehung stellt alles dar, was wir über den Zusammenhang der Partialspannungen eines Gemisches wissen. Alle die von Konowalow und anderen abgeleiteten Sätze ergeben sich mit Leichtigkeit daraus. Ich will, um ein Beispiel zu geben, nur zeigen, dass der bekannte Satz, dass für ein Maximum des Siedepunktes flüssige und gasförmige Phase gleiche Zusammensetzung haben (Gibbs), ohne weiteres daraus folgt.

Denn für ein Maximum des Siedepunktes hat der totale Dampfdruck bei konstanter Temperatur das Minimum. Also:

$$dP = 0, \text{ d. h. } dp_1 + dp_2 = 0.$$

Dies in Gleichung (2) eingesetzt ergiebt:

$$\frac{-\frac{dp_1}{p_2}}{\frac{dp_1}{p_1}} = - \frac{x}{1 - x} \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{x}{1 - x},$$

was behauptet wurde.

Es soll weiter unten noch gezeigt werden, dass das, was wir über verdünnte Lösungen wissen, sich ebenfalls als Grenzfall dieser Gleichung ergiebt.

Man kann sich die geometrische Bedeutung der Gleichung leicht klar machen, wenn man sie in der Form schreibt:

$$\frac{dp_2}{dp_1} = -\frac{\frac{p_2}{1-x}}{\frac{p_1}{x}}.$$

Physikalisch notwendig ist zunächst, dass die Kurve $p_1$ für $x = 0$ auch den Wert 0 hat, also vom Nullpunkt der Abscissenaxe ihren Ausgang nimmt, während die Kurve $p_2$ aus dem Punkte $x = 1$ herauskommt.

Sind nun $p_1$ und $p_2$ zwei Punkte, die der Abscisse $x$ entsprechen, und ist das Linienelement $dp_1$ so konstruiert, dass es in der Richtung der Verbindungslinie 0,0 $x_1 p_1$ liegt, so dass also ist: $\frac{dp_1}{dx} = \frac{p_1}{x}$, so folgt:

$$\frac{dp_2}{dx} = -\frac{p_2}{1-x}.$$

Dies einfachste Lösungssystem der Gleichung ist demgemäss gegeben, durch zwei Strahlenbüschel mit den Zentren 0 und 1.

Es ergiebt sich also, dass das Linienelement $dp_2$ nach dem Punkt $x = 1$ gerichtet ist. Also wenn das Linienelement $dp_1$ zum Punkte $x = 0$ gerichtet ist, zeigt das Element $dp_2$ zum Punkte $x = 1$.

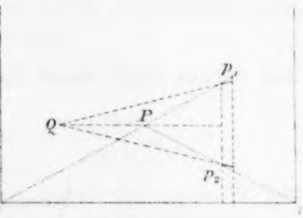


Fig. 4.

Ist aber das Linienelement $dp_1$ in irgend einer anderen Lage gegeben, so ist es doch noch leicht, sich $dp_2$ geometrisch zu konstruieren.

Man lege eine Horizontale durch den Schnittpunkt $P$ der Geraden $0 \ldots p_1$ und $1 \ldots p_2$ und suche den Punkt dieser Geraden $Q$ auf, auf den $dp_1$ gerichtet ist, dann liegt das Element $dp_2$ auf der Verbindungslinie $Q \ldots p_2$. Durch diese Konstruktion ist offenbar $\frac{dp_2}{dp_1}$ gegen den vorigen Fall gar nicht geändert worden, genügt also wieder der vorgeschriebenen Bedingungsgleichung.

Aus dieser Konstruktion ersieht man sofort, dass einem horizontalen Linienelement wieder ein horizontales, einem vertikalen wieder ein vertikales entspricht. (Ausgeschlossen ist dabei der Fall, dass sich das Linienelement direkt an einem der Endpunkte $x = 0$ oder $x = 1$ anschliesst.)

Horizontale Linienelemente kommen sehr häufig vor, und zwar immer dann, wenn die Stoffe in einem Intervall nicht vollkommen löslich ineinander sind (vergl. unten S. 209 und S. 210).

## Verdünnte Lösungen.

Es ist interessant, von dieser allgemein gültigen Gleichung den Übergang zu den verdünnten zu machen. Während im allgemeinen Fall die Bedeutung der Differentialgleichung die ist, dass sie einem beliebig vorgeschriebenen Linienelement ein anderes zuordnet, ist, sofern man zur Grenze übergeht die Zuordnung der Elemente zu einander dadurch beschränkt, dass physikalisch notwendig das Linienelement $dp_1$ in den Punkt $x = 0$ einmünden muss.

Angenommen $p_1$ liesse sich in der Nähe von $x = 0$ in eine Taylorsche Reihe entwickeln, so wäre also:

$$p_1 = x \frac{dp_1}{dx} + \frac{x^2}{1.2} \frac{d^2 p_1}{dx^2} + \cdots$$

Wenn nun $\frac{dp_1}{dx}$ von 0 verschieden ist, so ergiebt sich für den Grenzfall von sehr kleinen $x$:

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{p_1}{x},$$

und daraus folgt durch Einsetzen in (2):

$$\frac{d \ln p_2}{d \ln x} = -\frac{x}{1-x} \qquad \frac{dp_2}{p_2} = -\frac{dx}{1-x}.$$

Mit Worten: die relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich der Zahl der gelösten Moleküle zur Zahl der Moleküle des Lösungsmittels. Als Lösungsmittel ist dabei der in grösserer Menge vorhandene Stoff bezeichnet. Das ist das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung. Es gilt also immer, wenn $\frac{dp_1}{dx}$ von Null verschieden ist.

Man könnte allerdings einwenden, dass die Entwickelung in eine Taylorsche Reihe nicht anwendbar wäre, da $\frac{dp_1}{dx}$ auch unendlich werden könnte. Dieser Fall ist aber nur möglich, wenn die eine Substanz in der anderen absolut unlöslich wäre, was bekanntlich auszuschliessen ist. Dagegen ist der Fall $\frac{dp_1}{dx} = 0$ in der Wirklichkeit sehr häufig.

Wenn der erste Differentialquotient 0 ist, werden wir den zweiten berücksichtigen müssen. Und wir können von vornherein sagen, dass der zweite Differentialquotient positiv sein muss oder vielmehr nicht negativ sein kann. Denn wäre er negativ, so müsste, da $\frac{dp_1}{dx} = 0$ ist,

auch der Dampfdruck in der Nähe von $x=0$ negativ werden, was unmöglich ist.

Man kann also die Dampfdruckkurve $p_1$ in erster Annäherung ersetzen durch eine Parabel: $p_1 = ax^2$,
wo $a$ eine positive Zahl ist. Die Lösungen unserer Differentialgleichung haben nun die Eigentümlichkeit, dass die Funktionen eines Lösungspaares, multipliziert mit den Funktionen eines anderen Lösungspaares, wieder ein Lösungspaar ergeben. Also wenn:

$$F_1(x), f_1(x)$$
$$F_2(x), f_2(x)$$

zwei Lösungspaare sind, so ist:

$$F_1(x)\cdot F_2(x), f_1(x)\cdot f_2(x)$$

ein neues Lösungspaar.

Oben war gezeigt, dass:

$$p_1 = ax \qquad p_2 = -b(1-x)$$

das einfachste Lösungspaar ist, wir können also durch Potenzieren neue Lösungen bilden und finden so, dass der Funktion:

$$p_1 = ax^2 \qquad p_2 = -b(1-x)^2$$

entspricht. Es ist also:

$$\lim_{x=0} \frac{dp_2}{dx} = -2b(1-x) = -2\frac{p_2}{1-x},$$

so dass wir jetzt eine relative Dampfdruckerniedrigung haben vom Werte:

$$\frac{dp_2}{p_2} = -2\frac{x}{1-x}.$$

Für den Fall, dass die Dampfspannung quadratisch mit der Konzentration wächst, ergiebt sich eine relative Dampfspannungserniedrigung, die doppelt so gross ist wie die normale.

Allgemein: Ist die Dampfspannungskurve in erster Annäherung darstellbar durch $y = ax^n$, dann ist die relative Dampfspannungserniedrigung $n$ mal so gross wie die normale.

Bekanntlich erklärt die elektrolytische Dissociationstheorie das quadratische Anwachsen des Dampfdruckes $p_1$; bei binären Elektrolyten tritt es, wie die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergiebt, bei starken Elektrolyten ein, wenn also die Dissociation annähernd vollständig ist. Im Sinne der Dissociationstheorie wird man daher sagen können, die relative Dampfdruckerniedrigung ist immer gleich dem Verhältniss der gelösten Moleküle zu den Molekülen des Lösungsmittels, wenn man nur die Dissociation berücksichtigt.

Es lag mir aber daran abzuleiten, wie viel sich aus der Thermodynamik allein ergiebt ohne Berücksichtigung der Verhältnisse in der flüssigen Phase, und das ist in den obigen Sätzen ausgedrückt.

## Weitere Lösungssysteme der Gleichung.

Besonders einfache Lösungssysteme der Differentialgleichung sind, wie oben gezeigt wurde, durch Parabeln höherer Ordnung gegeben, und man kann die Bedeutung der Gleichung auch dadurch aussprechen, dass man sagt: Wenn sich in irgend einem Intervalle die eine Dampfdruckkurve annähern lässt durch eine Parabel:

$$p_1 = a x^n,$$

wo $n$ irgend eine positive oder negative ganze oder gebrochene Zahl ist, so lässt sich die andere Dampfdruckkurve annähern durch eine Parabel:

$$p_2 = -b(1-x)^n.$$

Andere Lösungssysteme sind durch Exponentialfunktionen gegeben. Margules (l. c.) hat die Beobachtungen von Konowalow über den totalen Dampfdruck von Methyl- und Äthylalkohol dazu benutzt, sich ein Bild zu verschaffen über die Partialdruckkurven. Es lässt sich natürlich zwischen der totalen Dampfspannung, die, wenn keine flüchtigen Verbindungen durch chemische Reaktion entstehen, einfach die Summe der beiden Partialspannungen darstellt, und andererseits einer Partialspannung, eine ähnliche Beziehung aufstellen wie zwischen den beiden Partialspannungen, und demgemäss lässt sich auch der Verlauf der Partialspannungen aus der Totaldampfspannungskurve berechnen, wenn diese genau bekannt ist. Leider aber bestimmen die Beobachtungen von Konowalow nur je vier Punkte einer totalen Dampfspannungskurve, durch die man die verschiedensten Kurven legen kann, und es ist deswegen der herausgerechnete Verlauf der Kurven nur als eine rohe Annäherung zu betrachten.

Wesentlich einfacher wären derartige Umrechnungen, wenn man eine Beziehung zwischen den $p_1$ und $p_2$ selbst hätte. Dann könnte man aus ein paar fest bestimmten Punkten der einen Kurve die entsprechenden Werte der anderen mit Sicherheit berechnen, aber die Gleichung lässt sich nicht allgemein integrieren. Man ist daher darauf angewiesen, entweder mit endlichen Differenzen statt der Differentiale zu rechnen, was wohl möglich ist, wenn die Beobachtungen eng aneinander liegen und die angenäherte Kurve wenig gekrümmt ist, oder aber, und das habe ich gethan, die beobachtete Kurve irgendwie durch eine andere anzunähern. Man muss darauf gefasst sein, namentlich wenn

man vom Lösungsmittel aus auf den Dampfdruck des gelösten Stoffes schliesst, dass die Fehler infolge schlechter Annäherung an die Wirklichkeit sich nach der Integration stark vervielfältigt haben, man wird daher die Annäherung möglichst weit treiben.

Bevor wir uns nun dieser Umrechnung unterziehen können, müssen wir uns die nötigen Dampfdrucke aus den Roloffschen Beobachtungen über Gefrierpunkte verschaffen.

## Umrechnung der Gefrierpunktsbestimmungen von Roloff auf Dampfdruckerniedrigungen.

Theoretisches. Das Problem der Berechnung von Dampfspannungserniedrigung aus Gefrierpunktserniedrigung ist für verdünnte Lösungen von Guldberg[1]) für konzentrierte von Dieterici[2]) und Ewan[3]) gelöst worden. Trotzdem möchte ich die Formeln noch einmal ableiten, und zwar auf einem etwas anderen Wege, der mir der einfachste zu sein scheint.

Die Fassung des zweiten Hauptsatzes in der Helmholtzschen Form ist bekanntlich:

$$A - U = T \frac{\partial A}{\partial T},$$

wo $A$ die maximale Arbeit, $U$ die Wärmetönung irgend eines isothermen Prozesses ist. Bei allen denjenigen Prozessen nun, die sich durch isotherme Destillation ersetzen lassen, stellt für den Fall, dass die Gasgesetze gelten, die Temperatur die einzige unabhängige Variable dar, also für Mischungs-, Schmelzungs-, Massenwirkungsprozesse. Die partielle Differentialgleichung des zweiten Hauptsatzes geht also in eine totale über:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die maximale Arbeit als Funktion der Temperatur auch in integrierter Form darstellen, die Integration ergiebt:

$$A - A_0 = -T \int_{T_0}^{T} \frac{U}{T^2} dT.$$

Wenn wir unter $A$ die Arbeit verstehen, die bei der Destillation eines Moleküls eines Stoffes 1 vom Dampfdruck $p_1$ in ein Gemisch

---

1) Compt. rend. **70**, 1348 (1870).

2) Wied. Ann. **52**, 263 (1894).

3) Diese Zeitschr. **14**, 409 (1894).

von $n_1$ Molekülen des Stoffes 1 mit $n_2$ Molekülen eines Stoffes 2 geleistet wird, so haben wir unter $U$ die Wärmetönung zu verstehen, die bei demselben Prozesse frei wird. Ist also $U(n_1, n_2)$ die Wärmetönung bei der Vermischung von $n_1$ Molekülen 1 mit $n_2$ Molekülen 2, so ist in die Formel einzusetzen der Wert: $\frac{\partial U}{\partial n_1}$. Es ergiebt sich also für die Destillationsarbeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\left(RT \ln \frac{p}{p_1}\right)_T - \left(RT \ln \frac{p}{p_1}\right)_{T_0} = -T \int_{T_0}^{T} \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1}}{T^2} dT.$$

Also:

$$\left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_T = -\frac{1}{R} \int_{T_0}^{T} \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1}}{T^2} dT + \frac{T_0}{T} \left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_{T_0}. \qquad (1)$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung von der Temperatur dar, sie ist die integrierte Form der bekannten Kirchhoffschen Formel für die Verdünnungswärme.

Der Dampfdruck $p_1$ ist nun aber für eine bestimmte Temperatur, nämlich die Gefriertemperatur (es ist dabei angenommen, dass der Stoff 1 beim Gefrieren ausfällt), dadurch bestimmt, dass er gleich dem Dampfdruck des ausfallenden Körpers sein muss, für wässerige Lösungen also gleich dem Dampfdruck des Eises, mit dem ja beim Gefrierpunkt die Lösung im Gleichgewicht steht. Wenn die Schmelzwärme als Funktion der Temperatur bekannt ist, so kann man diesen Dampfdruck leicht berechnen, indem man einfach die Formel 1 anders interpretiert. Wenn man unter $A$ die Arbeit und unter $U$ die Wärmetönung beim Ausschmelzen versteht von 1 Molekül Eis, so ergiebt sich:

$$\left(\ln \frac{p}{p_1'}\right)_{T_0} = -\frac{1}{R} \int_{T'}^{T_0} \frac{u}{T^2} dT + \frac{T'}{T} \left(\ln \frac{p}{p_1'}\right)_{T'}.$$

Versteht man unter $T'$ die Schmelztemperatur des reinen Wassers, unter $T_0$ die der Lösung, so fällt rechts das zweite Glied heraus, es bleibt übrig die Gleichung:

$$\left(\ln \frac{p}{p_1'}\right)_{T_0} = -\frac{1}{R} \int_{T'}^{T_0} \frac{u}{T^2} dT,$$

die wir in (1) einsetzen können, da für $T_0$ $p_1 = p_1'$ wird, wodurch wir erhalten:

$$\left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_T = -\frac{1}{R} \int_{T_0}^{T} \frac{\frac{\partial n_1}{\partial n_1}}{T^2} dT - \frac{1}{R} \frac{T_0}{T} \int_{T'}^{T_0} \frac{u}{T^2} dT.$$

Das erste Integral, welches von $T_0$ bis $T_1$ erstreckt werden soll, zerlegen wir in die Integrale über die Intervalle $T_0$ bis $T'$ und $T'$ bis $T$ und erhalten so für die gesuchte Dampfdruckerniedrigung die folgenden Formeln:

$$\left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_{T_{273}} = -\frac{1}{R}\int_{T_0}^{T_{273}} \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1}}{T^2}\, dT - \frac{1}{R}\,\frac{T_0}{T_{273}}\int_{T_{273}}^{T_0} \frac{u}{T^2}\, dT,$$

$$\left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_{T} = -\frac{1}{R}\int_{T_{273}}^{T} \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1}}{T^2}\, dT + \frac{T_{273}}{T}\left(\ln \frac{p}{p_1}\right)_{T_{273}}.$$

In genau analoger Weise, wie wir hier die Kirchhoffsche Gleichung und die Beziehung zwischen Schmelzwärme und Dampfdruckerniedrigung in integrierter Form dargestellt haben, ist es natürlich auch möglich, die der van't Hoffschen Formel:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{q}{R T^2}$$

entsprechende Gleichung aufzustellen, man hat nur nötig, in der allgemeinen Form $U$ durch die Bildungswärme, $A$ durch $RT \ln K$ zu ersetzen.

Wenn man diese Gleichungen praktisch benutzen will, so ist man nun allerdings darauf angewiesen, die Wärmetönung als lineare Funktion der Temperatur in dem betreffenden Intervall anzusetzen, weil man keine genaueren Werte von $U$ für genügend viele Temperaturen besitzt. In dem Falle gehen die obigen Gleichungen über in die schon von van't Hoff und anderen abgeleiteten, vergl. z. B. Nernst, Theor. Chemie S. 592 (2. Auflage). Unter dieser Annahme sind auch die Gleichungen von Dieterici und Ewan abgeleitet, die des ersteren noch unter der Einschränkung, dass die Wärmetönung $\frac{\partial U}{\partial n_1}$ in dem betrachteten Intervall überhaupt nicht merklich von der Temperatur abhängt.

Man setzt also für die wirkliche Berechnung:

$$u = u_0 + cT$$

$$\frac{\partial U}{\partial n_1} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_0 + CT.$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt, dass $c$ die Bedeutung $c_w - c_e$ hat, wo $c_w$ und $c_e$ die spezifischen Wärmen von Wasser und Eis sind, und ferner:

$$C = m_1(c_w - c_S) + (x^2(m_2 - m_1) + m_1 x)\frac{\partial c_S}{\partial x}\text{[1]};$$

[1] Vergl. Ewan, l. c.

$c_w$ ist die spezifische Wärme des reinen Wassers, $c_S$ der Lösung, $m_1$ und $m_2$ sind die Molekulargewichte von Wasser und dem gelösten Stoff. $x$ bedeutet wieder die Konzentration nach der oben definierten Zählung.

Setzt man diese Werte für $u$ und $\frac{\partial U}{\partial n_1}$ in die Gleichung ein, so lassen sich die Integrationen ausführen, und man kommt auf die Ewanschen Gleichungen.

Die wirkliche Umrechnung der Roloffschen Beobachtungen habe ich nun in folgender Weise gemacht. Zunächst wurden die Konzentrationen der von Roloff gemessenen Säuren umgerechnet auf die oben definierte Konzentrationsrechnung. Die Konzentration der Roloffschen Säuren liegt dann zwischen $x = 0$ und $x = 0{\cdot}08$, die Gefrierpunkte zwischen $0^0$ und $-30^0$. Da es zu umständlich gewesen wäre, aus sämtlichen Beobachtungen die Dampfdruckerniedrigung zu berechnen, ersetzte ich die sämtlichen 22 Messungen durch vier Werte der Gefrierpunktserniedrigung, nämlich für $x = 0{\cdot}02$, $x = 0{\cdot}04$, $x = 0{\cdot}06$, $x = 0{\cdot}08$. Eine Potenzreihe:

$$y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$$

gab die Roloffschen Beobachtungen bis auf die im Intervall $x = 0$ bis $x = 0{\cdot}02$, auf die es mir nicht ankam, gut wieder. Es war daher zu erwarten, da ja der allgemeine Charakter der Gefrierpunktskurven und der Kurven der Dampfdruckerniedrigung derselbe ist, dass man überall richtige Werte für die Dampfspannungserniedrigung bekommen würde, wenn man nur die diesen vier Konzentrationen entsprechenden Dampfspannungserniedrigungen genau berechnete und durch diese Funktionswerte wieder eine Parabel vierten Grades hindurchlegte.

Für die Konstanten, die in die Rechnung eingehen, wurden zu Grunde gelegt die bei Nernst, Theor. Chemie S. 162 (2. Aufl.), angegebenen Werte. Für die Verdünnungswärme wurde die Gültigkeit der Thomsonschen Formel angenommen:

$$U = \frac{n}{1+n}\, 11980\ ^{1)},$$

wo $n$ die Zahl der Wassermoleküle auf ein Salzsäuremolekül bedeutet. Folglich:

$$\frac{\partial U}{\partial n_1} = \frac{1}{(n+1)^2}\, 11980 = x^2\, 11980.$$

Wenn man die Änderung der Verdünnungswärme mit der Temperatur wie Dieterici vernachlässigt, so ergiebt sich mit diesen Zahlen

[1] Ostwald, Chemische Energie (2. Aufl.) 104.

für 25° folgende Potenzreihe:

$$y_{25^0} = \ln \frac{p_0}{p} = 3506\,x^4 - 394{\cdot}7\,x^3 + 28{\cdot}92\,x^2 + 1{\cdot}69\,x.$$

Indessen zeigte sich, dass diese Vernachlässigung keinen unbedeutenden Einfluss auf das Resultat hatte, und ich habe daher diese Korrektion noch zugefügt. Wenn man die von Thomsen und Marignac gemessenen Werte der spezifischen Wärme von Salzsäurewassergemischen als Funktion von $x$ graphisch darstellt, so zeigt sich, dass die Funktion fast geradlinig verläuft, so dass eine graphische Interpolation sich leicht bewerkstelligen lässt. Man kann also die zur Berechnung des Temperaturkoëffizienten $C$ notwendigen Grössen $c_S$ und $\frac{\partial c_S}{\partial x}$ mit einer für diese Korrektionsgrösse hinreichenden Genauigkeit ermitteln.

Auf diese Weise ermittelte ich für die vier Konzentrationen, mit denen die Rechnung durchgeführt ist, folgende positive Werte dieses Temperaturkoëffizienten.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$ | 0·02 | 0·04 | 0·06 | 0·08 |
| $C$ | 0·05 | 0·1 | 0·32 | 0·46 |

Mit diesen Werten ergab sich, dass der Einfluss des nicht additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen darstellbar ist durch die Potenzreihe:

$$y = 0{\cdot}0394\,x - 2{\cdot}185\,x^2 + 65{\cdot}7\,x^3 - 345{\cdot}7\,x^4.$$

Es resultiert also mit diesem Korrektionsglied die Kurve:

$$y_2 = \ln \frac{p_n}{p_2} = 3852\,x^4 - 460\,x^3 + 31{\cdot}72\,x^2 + 1{\cdot}65\,x,$$

oder für den reziproken Wert von $\frac{p_0}{p}$:

$$-y_2 = \ln \frac{p_2}{p_n} = -3852\,x^4 + 460{\cdot}3\,x^3 - 31{\cdot}73\,x^2 - 1{\cdot}65\,x.$$

---

Da wir in dieser Reihe die Werte für die Wasserdampfspannungen haben, so können wir nunmehr nach der Duhemschen Gleichung leicht die Salzsäurespannungen berechnen. Es folgt:

$$\frac{dy_1}{dx} = \frac{dy_2}{dx} - \frac{1}{x}\,\frac{dy_2}{dx}.$$

Es ergiebt sich daraus:

$$\frac{dy_1}{dx} = -15406\,x^3 + 16790\,x^2 - 1444{\cdot}5\,x + 61{\cdot}81 + 1{\cdot}65 \cdot \frac{1}{x},$$

und daraus durch Integration:

$$\ln p_1 = y_1 = \ln C - 3852\,x^4 + 5596\,x^3 - 722{\cdot}2\,x^2 + 61{\cdot}81\,x + 1{\cdot}65 \ln x.$$

Es sind also die Werte der Salzsäurespannungen bestimmt bis auf einen konstanten Faktor. Diese Werte vergleichen wir mit den gemessenen und bestimmen dazu aus einer Beobachtung die Konstante $C$.

Für die Konzentration:

$$x = 0{\cdot}0674$$

ist gemessen: $p = 0{\cdot}0094$ mm;

daraus berechnet sich: $C = 0{\cdot}0648$.

In der folgenden Zusammenstellung sind die mit dieser Konstanten berechneten Werte für das Intervall, in welchem die Annäherungskurve die Beobachtungen ersetzte, neben die direkt gemessenen Dampfspannungswerte gestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut.

| $x$ | Dampfdruck in mm $Hg$ | |
|---|---|---|
| | gemessen | berechnet |
| 0·109 | 0·0925 | |
| 0·100 | 0·0550 | |
| 0·090 | 0·0302 | |
| 0·0897 | 0·0292 | |
| 0·080 | 0·0190 | |
| 0·070 | 0·0110 | |
| 0·0674 | 0·0094 | 0·00940 |
| 0·060 | | 0·00603 |
| 0·0565 | 0·00441 | 0·00460 |
| 0·050 | | 0·00328 |
| 0·040 | | 0·00169 |
| 0·035 | 0·00117 | 0·00116 |

Wirklich gemessen sind nur die Drucke für:

$$x = 0{\cdot}109 \quad 0{\cdot}0897 \quad 0{\cdot}0674 \quad 0.00555 \quad 0{\cdot}035$$

die anderen für:

$$x = 0{\cdot}1 \quad 0{\cdot}09 \quad 0{\cdot}08 \quad 0{\cdot}07$$

sind graphisch interpoliert. Ihre Werte sind also wahrscheinlich weniger genau.

Dagegen sind die Werte für $x = 0{\cdot}06$, $0{\cdot}05$, $0{\cdot}04$ aus der Wasserdampfspannung berechnet. Da die Übereinstimmung der gleichzeitig beobachteten und berechneten Punkte zeigt, dass diese Berechnungsweise erlaubt ist, so sind sie ebenso genau bestimmt, wie die direkt beobachteten Spannungen. Es ist ausserdem noch zu betonen, dass die kleinen Spannungen prozentisch ebenso genau gemessen sind wie die grossen.

### Weitere Verwertung der gemessenen Spannungen.

Die salzsauren Salze der organischen Basen spalten mit grosser Leichtigkeit Salzsäure ab. Für den Fall, dass sowohl Salz wie Basis

in Wasser unlöslich ist, geht beim Übergiessen des Salzes mit Wasser eine Quantität Salzsäure in das Wasser hinein, und zwar so viel, dass der Partialdampfdruck der Salzsäure in der Lösung gleich dem Dissociationsdrucke des Salzes in Gegenwart der freien Basis ist. Da man nun die Partialdampfdrucke der Salzsäurewassergemische kennt, so hat man eine Methode, um den Dissociationsdruck solcher Salze zu bestimmen.

Ich schüttelte salzsaures Diphenylamin mit Salzsäure von wachsender Konzentration. Durch das Schütteln vergrösserte sich die Konzentration der angewandten Salzsäure. Wendete man aber Säuren an, die nahezu 1·85-normal waren, so wurde nur dieser Grenzwert erreicht (bei 21°). Das würde also heissen: In Gegenwart der freien Basis hat das salzsaure Diphenylamin eine Dissociationsspannung von 0·001 mm Quecksilber.

Die direkte Beobachtung der Spannung in dem oben beschriebenen Apparat, bei dem die Absorptionsflaschen durch mit diesem Salz gefüllte Gefässe ersetzt wurden, bestätigte dies.

Diese Messungen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, ich habe sie nur angestellt, um zu zeigen, dass man so kleine Dissociationsspannungen mit Hilfe der Salzsäurespannungen mit grösster Leichtigkeit messen kann.

## Die Dissociationsspannungen gesättigter Salmiaklösungen.

Die Dissociation des Salmiakdampfes bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung und die verschiedene Löslichkeit der Dissociationsprodukte in derselben erklären die eigenartigen Erscheinungen, welche sich bei der Destillation der gesättigten Lösung ergeben. Das Ammoniak ist weniger löslich, und daher hat eine neutrale Salmiaklösung ein ammoniakalisches Destillat und einen sauren Rückstand. Die Zusammensetzung des Destillates ändert sich bei konzentrierten Salmiaklösungen als Funktion der überschüssigen Säure. Herr Professor Nernst regte mich an zu untersuchen, was der zweite Hauptsatz der Thermodynamik für ein solches Gemisch für Bedingungen vorschreibt; es ergab sich, dass eine ganz ähnliche Differentialgleichung resultiert, wie sie Duhem für Gemische zweier Körper aufgestellt hat.

Vorausgesetzt ist die Gültigkeit der Gasgesetze und des Massenwirkungsgesetzes für die gasförmige Phase. Ich bezeichne:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | $n_1$ | $p_1$ | $P_1$ |
| Salmiak | $n_2$ | $p_2 = P_2$ | $P_2$ |
| Salzsäure | $n_3$ | $p_3$ | $P_3$ |
| Ammoniak | $n_4$ | $p_4$ | $P_4$ |

$n$ Zahl der Moleküle, $p$ Dampfdrucke in der Lösung, $P$ Dampfdruck der Körper im freien Zustande. Ich bringe die Körper in dem Verhältniss zusammen, wie es der Zusammensetzung des Gemisches entspricht, leiste also die Arbeit:

$$A = RT\left[n_1 \ln \frac{p_1}{P_1} + 0 + n_3 \ln \frac{p_3}{P_3} + n_4 \ln \frac{p_4}{P_4}\right],$$

wobei die Körper im freien Zustande als Flüssigkeiten angenommen sind, was gestattet ist, da offenbar die Kondensationsarbeit keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Gemisches ausüben kann. Die Arbeit, die zur Einführung des Salmiaks in das System nötig ist, verschwindet, weil der Salmiak mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Für die gasförmige Phase gilt nun das Massenwirkungsgesetz. Ich will die Konstanten $P_3$ und $P_4$ der Einfachheit wegen so wählen, dass:

$$p_3 . p_4 = P_3 . P_4$$

wird, dadurch wird die Zahl der unabhängigen Variablen auf 2 reduziert, und man erhält:

$$A = RT\left[n_1 \ln \frac{p_1}{P_1} + (n_3 - n_4) \ln \frac{p_3}{P_3}\right].$$

Gleichzeitig wird erreicht, dass man zu unabhängigen Variablen nur solche hat, die man direkt messen kann, nämlich $n_1$ die Anzahl der Wassermoleküle der überschüssigen Säure, d. h. die Zahl der Moleküle, die in Salzsäure mehr enthalten sind, als zur Neutralisation erforderlich ist.

Man hätte von vornherein diesen Ausdruck für die Arbeit aufstellen können, indem man überlegt, dass man den Vorgang auch in der Weise leiten kann, dass man nur Wasser und weniger Säure eindestilliert. Dabei würde das Ammoniak und die übrige Salzsäure durch den Salmiak gebildet, der sich bei diesem Vorgang in grösserer Quantität aufgelöst hätte.

Wenn man nun $n_3 - n_4$ konstant hält und nun $n_1$ variiert, so ergiebt sich:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT\left[\ln \frac{p_1}{P_1} + \left(n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + (n_3 - n_4) \frac{\partial \ln p_3}{\partial n_1}\right)\right].$$

Denkt man sich den Prozess aber wirklich ausgeführt, so sieht man wie früher (S. 189), dass nur Arbeit gegen den Druck $p_1$ geleistet wird, dass also auch ist:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT \ln \frac{p_1}{P_1}.$$

Das ist aber nur gleichzeitig möglich, wenn:

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + (n_3 - n_4) \frac{\partial \ln p_3}{\partial n_1} = 0 \text{ ist.}$$

Ebenso wie früher sieht man ein, dass es auf die unabhängige Variable gar nicht ankommt; die unabhängige Variable kann eine beliebige Funktion der $n$ sein, sofern sich nicht andere Grössen ändern als die Konzentration, man kann daher auch schreiben:

$$n_1 d \ln p_1 + (n_3 - n_4) d \ln p_3 = 0.$$

Andererseits erhält man, wenn man mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht wie oben die Ammoniakspannung eliminiert, oder auch wenn man in die letzte Gleichung das Massenwirkungsgesetz einführt, die Beziehung:

$$n_1 d \ln p_1 + (n_4 - n_3) d \ln p_4 = 0.$$

Eliminiert man aus diesen beiden letzten Gleichungen $p_1$, so erhält man als Beziehung zwischen $p_3$ und $p_4$ wieder das Massenwirkungsgesetz. Die beiden Gleichungen stellen also die Bedingung dar, die der zweite Hauptsatz fordert.

Es steckt in den obigen Gleichungen nur eine wesentliche Variable, und ich kann wie früher noch eine Bedingung zwischen $n_1$ und $(n_3 - n_4)$ vorschreiben. Ich setze:

$$n_1 + (n_3 - n_4) = 1 \qquad n_3 - n_4 = n,$$

dann erhalten die Gleichungen folgende Form:

$$n d \ln p_1 + (1 - n) d \ln p_3 = 0,$$
$$n d \ln p_1 + (n - 1) d \ln p_4 = 0,$$

$n$ bedeutet also die Zahl der Moleküle der freien Säure zur Gesamtzahl der Moleküle, Wasser + freie Säure, bewegt sich also zwischen den Grenzen $-1$ und $+1$.

Es ist nun eine für die Stabilität eines Systems durchaus notwendige Bedingung, dass der Dampfdruck eines Bestandteiles mit seiner Konzentration wächst. Für Gemische zweier Komponenten ist dieser Satz von Duhem[1]) bewiesen worden. Alle diejenigen Teile einer Dampfdruckkurve, die bei wachsender Konzentration ein Abfallen des Dampfdruckes zeigen, sind labil. Die stabilen Kurven, die aus diesen labilen hervorgehen, zeigen dann in diesem Falle für ein gewisses Intervall einen konstanten Wert. Es kann

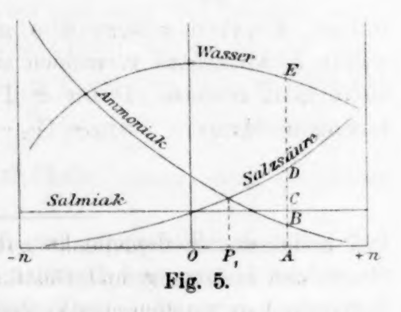


Fig. 5.

[1]) Trav. et Mém. des Facultés de Lille Nr. 12 und 13 (1894).

also jedenfalls keinem Zweifel unterliegen, dass für Gemische zweier Komponenten der Dampfdruck mit der Konzentration seiner Komponente wachsen oder konstant bleiben muss. Man wird aber weiter schliessen können, dass auch in unserem Falle, wo ja genau dieselben Gesetze gelten, nur dass an Stelle von $n_2$ $(n_3 - n_4)$ getreten ist, dieser Satz weiter gilt. Er sagt also aus, dass, wie in der Figur 5 gezeichnet ist, die Spannungskurven höchstens eine horizontale Tangente haben, oder dass:

$$\frac{dp_3}{dn} \geqq 0 \qquad \frac{dp_4}{dn} \leqq 0 \text{ ist.}$$

Unter dieser Bedingung folgt für $n = 0$, d. h. also für die neutrale Lösung:

$$\frac{dp_1}{dn} = 0$$

oder: die Wasserdampfspannung hat ein Maximum für die neutrale Lösung.

Gleichbedeutend damit ist der Satz: der Gefrierpunkt der neutralen gesättigten Salmiaklösung liegt höher als der der sauren oder alkalischen.

Anders verhält sich der Siedepunkt, der von der totalen Dampfspannung abhängt und offenbar da ein Maximum besitzt, wo die totale Dampfspannung ein Minimum hat. Also:

$$\frac{dP}{dn_1} = 0 \text{ oder } \frac{dp_1 + dp_2 + dp_3 + dp_4}{dn} = 0,$$

$$\frac{dp_2}{dn} = 0 \text{ war vorausgesetzt.}$$

Nach den Grundgleichungen kann man $dp_3$ und $dp_4$ durch $dp_1$ ausdrücken und erhält:

$$\frac{dP}{dn} = \frac{dp_1}{dn}\left[\frac{n_1 p_1 - (p_3 - p_4)\cdot(1 - n)}{n_1 p_1}\right] = 0.$$

Eine Lösung $\frac{dp_1}{dn} = 0$ tritt dann ein, wenn entweder die Lösung neutral ist, wie eben gezeigt, oder aber an anderen Stellen, wenn irgend welche Abnormitäten vorhanden sind, welche die normale Dampfdruckkurve labil machen. Dieser Fall sei ausgeschlossen, dann bleibt die Lösung übrig:

$$np_1 - (p_3 - p_4)\cdot(1 - n) = 0,$$

$$\frac{p_3 - p_4}{p_1} = \frac{n}{1 - n}.$$

Das heisst der Siedepunkt hat für die Konzentration sein Maximum, für welche Lösung und Destillat denselben Säuregehalt haben. Unter Säuregehalt verstanden das Verhältniss der Molekülzahl der überschüssigen Säure zur Molekülzahl des Wassers.

Dieser Satz stellt die Verallgemeinerung des für einfache Lösungen von Konowalow abgeleiteten Satzes dar, wonach bei diesen für das Maximum des Siedepunktes Lösung und Destillat gleiche Zusammensetzung haben. In dieser Form gilt der Satz hier natürlich nicht.

Für eine neutrale Lösung ist $n = 0$. Eine solche Lösung würde also nur dann bei konstanter Temperatur sieden, also beim Sieden ihre Zusammensetzung auch nicht ändern, wenn $p_3 = p_4$ wäre, die Spannung des Ammoniaks gleich der Spannung der Salzsäure. Das ist aber keineswegs erfüllt, in der That ist die Ammoniakspannung grösser, wohl weil auch in der konzentrierten Salmiaklösung die elektrolytische Dissociation der Salzsäure bei weitem grösser ist als die des Ammoniaks. Es folgt also, dass stationäre Verdampfung nur bei einer sauren Lösung eintreten kann.

Es resultiert also zunächst beim Sieden eine Verschiebung der Konzentration, und zwar in dem Sinne, dass die Lösung saurer wird. Das Destillat ist zunächst ammoniakalisch. An der Figur sieht man, dass durch die Verschiebung das Destillat allmählich weniger ammoniakalisch wird. Man erreicht durch anhaltendes Sieden den Punkt $P_1$, für welchen die beiden Spannungen gleich werden. Jetzt ist also die Lösung sauer und das Destillat neutral. Die Salzsäuredampfspannungskurve und die Ammoniakspannungskurve schneiden sich bei dieser Konzentration, und zwar unter gleichen Winkeln, denn:

$$p_3 \cdot p_4 = \text{Konst.}$$

$$d \ln p_3 + d \ln p_4 = 0$$

$$\frac{dp_3}{p_3} + \frac{dp_4}{dp_4} = 0 \qquad p_3 = p_4$$

$$dp_3 + dp_4 = 0.$$

Ich habe für unter Atmosphärendruck siedende Salmiaklösung diesen Punkt bestimmt und gefunden, dass für diesen Punkt $n = +0{,}000124$ ist.

Verdampft man noch weiter, so wird nun auch das Destillat sauer, und es hängt ganz von der Beschaffenheit der Kurven ab, ob überhaupt ein Stillstand erreicht wird. Soll dies der Fall sein, so muss das Verhältniss der Strecken $\frac{BD}{AE}$ gleich $\frac{OA}{AF}$ (Fig. 6) werden. Anderenfalls wird sowohl Lösung wie Destillat immer saurer, doch bleibt die Lösung immer stärker sauer.

Es ist möglich aus einigen ganz genauen Bestimmungen der Zusammensetzung des Destillates die Zersetzungsspannung und den Dissociationsgrad des gasförmigen Chlorammoniums zu bestimmen, die dazu nötigen Messungen werde ich demnächst anstellen.

Ich habe übrigens versucht, die Dissociationsspannung direkt in meinem Apparte zu messen durch Überleiten von Luft über festen Salmiak. Trotz der Empfindlichkeit meiner Methode habe ich keine Leitfähigkeitszunahme erhalten, und schliesse daraus, dass ganz trockener Salmiak fast gar nicht dissociiert ist und nur eine kleine Dampfspannung hat. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von Baker[1]).

## Differentialgleichungen der Dampfspannungen in anderen Fällen.

### Stoffe, die mit Wasser Hydrate bilden.

Eine ähnliche Gleichung, wie sie Duhem für Gemische zweier unabhängiger Bestandteile abgeleitet hat, und wie wir sie soeben für das System konzentrierter Salmiaklösung, Salzsäure, Ammoniak abgeleitet haben, können wir in allen Fällen aufstellen, wenn zwei Stoffe irgendwie auf einander reagieren, oder wenn drei Stoffe auf einander wirken, sofern dann noch eine weitere Beschränkung vorhanden ist, die später besprochen werden soll.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, wo wir es nur mit zwei Komponenten zu thun haben, und beziehen wir uns wieder, um einen konkreten Fall vor Augen zu haben, auf ein spezielles Beispiel: Schwefelsäure-Wasser.

Es ist bekannt, dass Schwefelsäure und Wasser sich zu Hydraten vereinigen. Das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ lässt sich sehr leicht abscheiden aus einer Schwefelsäurelösung, die dieser Konzentration entspricht. Wir können annehmen, dass auch die anderen, wenn auch nur in geringer Konzentration eventuell nur in der gasförmigen Phase existieren, und fragen, wie sehen die Dampfspannungskurven dieser Hydrate aus. Es ist unnötig, die Rechnung durchzuführen. Für die beiden Ausgangsmaterialien erzielt sich wieder die Duhemsche Beziehung:

$$n_1\, d \ln p_1 + n_2\, d \ln p_2 = 0. \tag{1}$$

Ähnliche Gleichungen bestehen auch zwischen jedem Hydrat und der Wasserdampfspannung oder dem Hydrat und der Schwefelsäurespannung oder auch zwischen Hydraten untereinander. An Stelle von $p_1$ und $p_2$ stehen dann die Dampfdrucke, die in Beziehung gesetzt werden, während an Stelle von $n_1$ und $n_2$ bestimmte Kombinationen dieser Grössen treten. Man gelangt am leichtesten zu diesen Gleichungen, wenn man in Gleichung (1) die Massenwirkungsbeziehung ein-

[1]) Journ. chem. Soc. 1894, 611; Chem. News 69, 270 (1894).

setzt, in der das Hydrat zu Schwefelsäure und Wasser steht. Die Grösse der Gleichgewichtskonstanten ist natürlich gleichgültig, da es sich ja nicht um die absoluten Grössen handelt.

Das System Schwefelsäure-Wasser hat den Vorzug vor analogen, dass man es rechnerisch durchführen kann. Von Dieterici[1]) sind nämlich Wasserdampfspannungen der Schwefelsäure mit grosser Genauigkeit gemessen worden, und Nernst[2]) hat nachgewiesen, dass in einigermassen konzentrierten Lösungen sehr einfache Gesetze gelten, indem nämlich die Änderung der freien Energie bei der Verdünnung mit der Änderung der gesamten Energie, also der Verdünnungswärme zusammenfällt. (Ideale konzentrierte Lösungen.) Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Eigenschaften Folgen der Wirkung von konservativen Kräften sind, welche die kleineren nach anderen Gesetzen wirkenden Kräfte umsomehr überdecken, je grösser jene sind. Die Nernstschen Gesetze werden also um so genauer gelten, je grösser die Wärmetönung, d. h. in diesem Falle, je konzentrierter die Lösungen sind.

Da nun von Thomson die Verdünnungswärme gemessen ist, so ist es nicht schwer, die osmotische Arbeit zu berechnen und daraus die Partialdampfdrucke von Schwefelsäure und Wasser. Natürlich können die berechneten Werte nicht ganz exakt sein, schon weil die Thomsonsche Formel für ganz konzentrierte Lösungen nicht genau die beobachteten Werte wiedergiebt. Indessen haben wir doch die Möglichkeit, uns ein Bild vom Verlaufe der Partialdruckkurven zu machen.

Für die Verdünnungswärme ist die Thomsonsche Formel zu Grunde gelegt:

$$W = \frac{17860}{n + 1,8} \qquad \frac{dW}{dn} = \frac{32150}{(n + 1,8)^2}.$$

Die Konzentrationszählung ist dieselbe wie früher bei der Salzsäure. $x$ bedeutet die Zahl der Schwefelsäuremoleküle dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle, die nötig sind, um die Lösung herzustellen.

Die Wasserdampfspannungen ($o^0 C$) sind in mm ausgedrückt. Für die anderen Spannungen ist in der Tabelle der absolute Wert so festgesetzt, dass die Spannungen im Maximum 100 werden.

Es zeigt sich also (vgl. Fig. 6), dass jede Spannungskurve da ein Maximum hat, wo die Lösung dieselbe Zusammensetzung hat, wie das betreffende Hydrat. Dies Resultat ist mit Leichtigkeit aus den allgemeinen Gleichungen S. 206 abzuleiten.

---

[1]) Wied. Ann. **62**, 616 (1897).

[2]) Wied. Ann **53**, 57 (1894).

| $x$ | $p(H_2O)$ | $p(H_2SO_4)$ | $p(H_2SO_4+H_2O$ | $p(H_2SO_4+2H_2O)$ | $p(2H_2SO_4+H_2O)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4·62 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0·1 | 2·73 | $12.10^{-9}$ | $93.10^{-5}$ | $14.10^{-2}$ | $15.10^{-14}$ |
| 0·2 | $7{\cdot}82.10^{-1}$ | $16.10^{-6}$ | $35.10^{-2}$ | 16 | $76.10^{-8}$ |
| 0·3 | $1{\cdot}42.10^{-1}$ | $28.10^{-4}$ | 11 | 90 | $42.10^{-4}$ |
| 0·33 | | | | 100 | |
| 0·4 | $1{\cdot}99.10^{-2}$ | $11.10^{-2}$ | 61 | 69 | $91.10^{-2}$ |
| 0·5 | $2{\cdot}40.10^{-3}$ | $15.10^{-1}$ | 100 | 14 | 20 |
| 0·6 | $2{\cdot}7\ .10^{-4}$ | $91.10^{-1}$ | 68 | $10.10^{-1}$ | 83 |
| 0·66 | | | | | 100 |
| 0·7 | $3{\cdot}0\ .10^{-5}$ | 30 | 24 | $42.10^{-3}$ | 35 |
| 0·8 | $3{\cdot}5\ .10^{-6}$ | 62 | $60.10^{-1}$ | $12.10^{-4}$ | 48 |
| 0·9 | $4{\cdot}2\ .10^{-7}$ | 80 | $10.10^{-1}$ | $24.10^{-6}$ | 12 |
| | | 100 | | | |

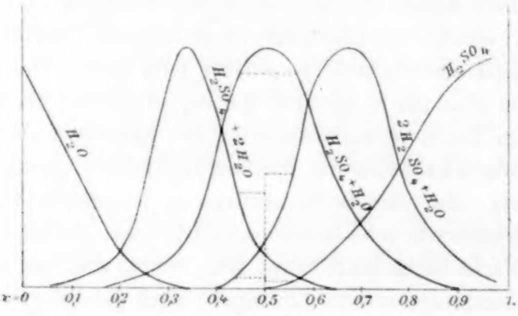



Fig. 6.

Besonders bemerkenswert an diesem speziellen System ist der geradlinige Abfall der Wasserspannung bei verdünnten Lösungen von $H_2SO_4$. Ebenso merkwürdig ist, dass die $H_2SO_4$-Spannung nur allmählich mit Vermehrung des Wassergehaltes abnimmt. Aus der Gestalt der Schmelzpunktskurve ganz konzentrierter Schwefelsäure könnte man versucht sein zu schliessen, dass dieser Abfall ein ganz rapider ist. Denn es ist eine bekannte Thatsache, dass durch Zusatz von einer geringen Menge Wasser zu 100 prozentiger Schwefelsäure der Gefrierpunkt so weit erniedrigt wird, dass die Mischung überhaupt nicht zum Gefrieren gebracht werden kann. Dies Verhalten kann ja nun einerseits durch Unterkühlungserscheinungen erklärt werden, denn durch Hinzufügen von $H_2SO_4$-Krystallen kann man ganz schwach mit Wasser versetzte $H_2SO_4$ noch zum Erstarren bringen. Es ist aber ausserdem zu bedenken, dass die Verdünnungswärme einen enormen Einfluss haben wird. Bei wässerigen Lösungen, wo sich Eis ausscheidet, ist es ja immer so, dass die Verdünnungswärme nur eine Vergrösserung der normalen Gefrierpunktserniedrigung um einige Prozente veranlasst. Wenn nun aber die Schmelzwärme der $H_2SO_4$ nicht sehr gross ist, muss die enorme Verdünnungs-

wärme von Schwefelsäure mit Wasser bei Zusatz von einigem Wasser der Schmelzwärme von $H_2SO_4$ gleichkommen, und dann würde ein Ausscheiden dieser Substanz überhaupt ausgeschlossen sein.

### Veränderung der Dampfspannungskurven durch Ausscheidung eines einheitlichen Körpers. Unstetigkeiten derselben.

Die Dampfspannungskurven, wie sie in der Fig. 7 dargestellt sind, stellen einen möglichen Fall dar. Sie verlaufen in Wirklichkeit bei 18° so, aber es ist nicht von vornherein gewiss, ob sie bei allen Temperaturen wirklich stabilen Zuständen entsprechen. Das ist nun keineswegs immer so. Für den Fall, dass ein festes Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ existiert, welches eine geringere Dampfspannung hat als die in der Figur gezeichnete Kurve $H_2SO_4 + H_2O$, ist klar, dass die Lösung das Hydrat in fester Form abscheiden muss.

Bei 0° tritt bei dem System Schwefelsäure—Wasser dieser Fall ein, es scheidet sich innerhalb der Konzentrationen 0·44 und 0·56 wie Lunge[1]) bestimmt hat, das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ aus. Der thatsächliche Verlauf der Dampfspannungskurve $H_2SO_4 + H_2O$ ist in diesem Intervall dann durch die punktierte Horizontale dargestellt.

Interessant ist nun für solche Bereiche das Verhalten der anderen Dampfspannungskurven. Man kann es übersehen, wenn man sich den Übergang von der Konzentration $a$ zur Konzentration $b$[2]) allmählich durch Zusatz von Wasser bewerkstelligt denkt. Dabei behält das Hydrat seinen konstanten Dampfdruck bei, also auch die mit ihm im Gleichgewicht stehende Lösung. Die Veränderung, die vor sich geht, ist nur die, dass sich die Quantität des festen Hydrates auf Kosten der Lösung vergrössert. Sobald der Punkt $x = 0·5$ erreicht wird, verschwindet die letzte Spur der Lösung $b$ und nach dem Überschreiten tritt die Lösung $a$ auf, zunächst nur in geringer Menge, bis sich bei der Konzentration $a$ das feste Hydrat ganz in ihr aufgelöst hat. Auf diesem Teile des Weges müssen alle anderen Dampfspannungen mit der Lösung $a$ im Gleichgewicht stehen, sie haben also auf der ganzen zweiten Hälfte des Weges die Spannungen wie bei $a$.

Daraus folgt, dass in dem Punkte, in dem das feste Hydrat allein existiert, ein Sprung sämtlicher Dampfspannungen stattfindet mit Ausnahme der des Hydrates selbst. Die Grösse dieses Sprunges lässt sich leicht berechnen, wenn man den Sprung einer Komponente kennt. Denn

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2649 (1881).

[2]) $a$ ist die Konzentration, bei welcher beim Verdünnen das feste Hydrat erst auftritt, $b$ die Konzentration, bei welcher es verschwindet.

da die Spannung $H_2SO_4 + H_2O$ konstant bleibt, bestimmen dann die Massenwirkungsgesetze eindeutig die Grösse des Sprunges jeder anderen Komponente.

## Stufenweise Dissociation.

Es tritt nun sehr häufig der Fall ein, dass sich mehrere solcher geradliniger Stücke von Dampfspannungskurven direkt aneinander legen, es existiert dann gar keine flüssige Phase mehr, sondern nur feste Phasen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die stufenweise Dissociation wasserhaltiger Krystalle.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass wir auch hier mit den unmessbar kleinen Dampftensionen des wasserfreien Salzes und der Hydrate rechnen dürfen. Denn wenn sie auch noch so klein sind, spielen sie für die freie Energie dieselbe Rolle, da in diese ja immer nur Verhältnisse der Dampfspannungen eingehen, die absolute Grösse selbst aber gar keine Rolle spielt. Demgemäss können wir für die festen Hydrate einzes Salzes genau die Formeln verwenden, wie wir sie für die Hydrate der Schwefelsäure abgeleitet haben. Es tritt durch das alleinige Vorhandensein fester Hydrate nur die Beschränkung auf, dass sämtliche Dampfspannungskurven sich aus horizontalen und vertikalen Stücken zusammensetzen. Es ergiebt sich für einen einfachen Fall der in Fig. 7 gezeichnete Verlauf der Dampfspannungskurven.

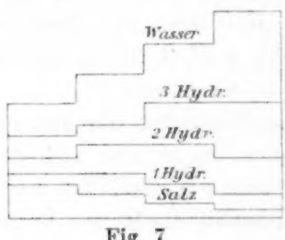


Fig. 7.

Wie man aus der Figur sieht, zeigt sich auch hier wieder die Gültigkeit des für Mischungen zweier unabhängiger Bestandteile allgemein gültigen Satzes: Die Spannungskurven haben da Maxima, wo die Zusammensetzung der Substanz gerade der betreffenden Spannung entspricht. Diese Maxima liegen hier gerade an den Stellen, wo die übrigen Kurven unstetig sind.

Man muss daraus schliessen, dass es verkehrt ist, von der Wasserdampfspannung zu sprechen, die einem bestimmten Hydrat eigentümlich ist. Denn die Wasserdampfspannung ist überhaupt nicht durch das betreffende Hydrat allein definiert, sondern ausserdem noch abhängig von der gleichzeitigen Anwesenheit anderer Körper. Das, was allein gut definiert ist, ist die Dampfspannung des Hydrates oder nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt aus den Dampfdrucken der Spaltungsprodukte. Dadurch, dass nur dieses Produkt konstant ist, wird es über-

haupt allein möglich, dass sich ein Hydrat mit dem anderen ins Gleichgewicht setzt.

Dass ein solches Gleichgewicht immer möglich ist, mag an einem Beispiel gezeigt werden. Wenn nämlich $p_w$ und $p_S$ die Partialspannungen von wasserfreiem Salz und Wasser sind, so bestehen die Massenwirkungsgleichungen:

$$p_S \cdot p_w = K_1;$$
$$p_S \cdot p_w^2 = K_2.$$

Da $K_1$, $K_2$ Konstanten sind, so ist Koëxistenz immer möglich; die resultierenden Partialspannungen $p_S$ und $p_w$ sind durch obige Gleichungen eindeutig bestimmt.

Hätte man dagegen drei Hydrate nebeneinander, so wäre das System überbestimmt, ein Gleichgewicht im allgemeinen nicht mehr möglich, wie ja auch die Erfahrung ergiebt.

## Abhängigkeit der Dampfspannungskurve von der Temperatur.

Mit einer Änderung der Temperatur tritt gleichzeitig eine Änderung in der Form der Dampfspannungskurven ein. Wenn wir in dem Fall der Schwefelsäure-Wassergemische die freie Energie nahezu unabhängig von der Temperatur wird, so wird eine Änderung in der Art der Kurven nur langsam eintreten, dagegen werden die absoluten Werte der einzelnen Spannungen in sehr verschiedenem Masse wachsen. Wenn ich die maximalen Werte der Einzelspannungen ihre Parameter nenne, so sind also die Parameter stark von der Temperatur abhängig. Ebenso wichtig, wie die Frage nach dem Anwachsen der Parameter, ist aber die Frage nach ihrem Anwachsen mit dem Anwachsen der Dampfdrucke der ausscheidbaren festen Körper. Auskunft über diese Frage giebt die Schmelzwärme des betreffenden festen Körpers, denn es besteht die Gleichung:

$$\frac{d \ln \frac{p\,(\text{flüssig})}{p\,(\text{fest})}}{d\,T} = -\frac{q}{RT^2}.$$

Es ist leicht, aus den Lungeschen Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Hydrates $H_2SO_4 + H_2O$ und den Dampfdruckkurven Fig. 7 die Schmelzwärme des Hydrates zu berechnen.

Die Schmelzwärme verursacht also, dass die horizontale Strecke mit wachsender Temperatur immer kleiner, schliesslich 0 wird.

Um diese Thatsache darzustellen, kann man die Temperatur als dritte Koordinatenaxe wählen. Man bekommt dann ein räumliches

Gebilde, auf dem $A$ und $B$ Kurven darstellen, welche die labilen Gebiete von den stabilen abtrennen. Projiziert man diese Kurven auf die horizontal gedachte $Tx$-Ebene, so ergeben sich solche Kurven, wie sie von Roozeboom in grosser Menge festgestellt worden sind.

Die Bedeutung der Dampfdruckkurven ist also die von vertikalen ebenen Schnitten dieser Flächen, während die Roozeboomschen Beobachtungen die Projektionen der Grenzkurven auf die Horizontalebene darstellen.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass wir erst dann über das Verhalten eines Gemisches bei irgend welchen Reaktionen genau unterrichtet sind, wenn seine Dampfdruckflächen genau bekannt sind.

### Differentialgleichungen der Dampfspannungen bei drei unabhängigen Bestandteilen.

Es ist die Frage, ob sich einfache Beziehungen zwischen den Dampfdrucken auch für ein System ableiten lassen, das aus mehr als zwei unabhängigen Bestandteilen besteht.

Man findet in analoger Weise wie früher die Gleichung:

$$n_1 \, d \ln p_1 + n_2 \, d \ln p_2 + n_3 \, d \ln p_3 = 0.$$

Mit dieser Beziehung zwischen drei Dampfdrucken wird man in der Regel nichts anfangen können, die Frage wird also sein: Wann fällt eine Grösse heraus?

Zunächst immer, wenn eine der Grössen $p$ konstant ist. Also etwa wenn zwei gelöste Stoffe mit Eis im Gleichgewicht stehen, besteht zwischen ihren Dampfspannungen die Beziehung:

$$n_1 \, d \ln p_1 + n_2 \, d \ln p_2 = 0.$$

Aber auch wenn irgend eine Funktion von $p_1$ und $p_2$ von der Form $p_1^a \, p_2^b$ konstant bleibt, das heisst also auf praktische Fälle übertragen, wenn zwei der drei Stoffe chemisch aufeinander wirken, und die gebildete Verbindung sich als fester Körper ausscheidet, besteht eine solche Beziehung. Denn:

$$p_1^a \, p_2^b = C,$$

$$p_1^a = \frac{C}{p_1^b},$$

$$a \ln p_1 = \ln C - b \ln p_2,$$

$$d \ln p_1 = -\frac{b}{a} \, d \ln p_2,$$

$$\left(n_2 - \frac{b}{a} n_1\right) d \ln p_2 + n_3 \, d \ln p_3 = 0,$$

also auch für diesen Fall gelten ganz ähnliche Gleichungen, nur steht an Stelle des einen $n$ eine einfache Funktion von $n_1$ und $n_2$. Die Dampfdruckkurven des Salmiaks waren ein einfaches Beispiel dafür, es war dort einfach $a = b$.

Es können ausser der sich ausscheidenden Verbindung noch alle möglichen anderen sich bilden, ohne dass diese Beziehung sich ändert; wir können ferner sogar in entsprechender Weise, wie wir das für die Hydrate der Schwefelsäure gethan haben, berechnen, wie die Tensionskurven der durch irgend welche Reaktion entstandenen Verbindung aussehen. Vorausgesetzt ist aber auch hier, dass die Tensionskurve eines Bestandteiles, der aber nicht in allen Konzentrationsgebieten derselbe zu sein braucht, bekannt ist.

## Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Arbeit enthält eine Methode zur Messung sehr kleiner Partialdampfdrucke. Gemessen sind Drucke bis herab zu 0,001 mm Quecksilber. Doch ist die Methode für noch kleinere Drucke anwendbar, sofern man die Versuchszeit entsprechend ausdehnt.

2. Aus der Differentialgleichung der Partialdampfspannungen:

$$n_1\, d \ln p_1 + n_2\, d \ln p_2 = 0$$

lässt sich alles ableiten, was wir über den Zusammenhang der Partialdampfspannungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff wissen.

3. Die Helmholtzsche Formel für den Zusammenhang zwischen freier Energie und Wärmetönung lässt sich auf physikalisch-chemische Probleme zweckmässig in integrierter Form anwenden. So lässt sich z. B. dadurch die Dampfdruckerniedrigung aus der Gefrierpunktserniedrigung mit Hilfe einfacher Integrale berechnen.

4. Die mit Hilfe der bei 2. angeführten Gleichung und dieser Formeln aus den Gefrierpunktserniedrigungen von Salzsäurelösungen berechneten Salzsäurespannungen stimmen mit den von mir direkt gemessenen gut überein.

5. Die gemessenen Salzsäurespannungen lassen sich leicht verwenden, um die Dissociationsspannungen von salzsauren Salzen organischer Basen zu messen.

6. Bei gesättigter Salmiaklösung besteht zwischen Salzsäure- und Ammoniakspannung eine der obigen ganz analoge Gleichung. Diese erklärt die Erscheinungen, welche sich bei der Destillation der Salmiaklösungen ergeben.

7. Ähnliche Gleichungen bestehen stets zwischen den Dampfspannungen von Lösungen oder Gemischen zweier unabhängiger Bestandteile

oder von drei unabhängigen Bestandteilen, sowie noch eine weitere Bedingung erfüllt ist. Als Beispiele sind diskutiert: Hydrate der Schwefelsäure, stufenweise Dissociation krystallwasserhaltiger Salze. Für drei unabhängige Bestandteile ist konzentrierte Salmiaklösung ein Beispiel.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Professor Nernst unternommen. Der experimentelle Teil ist im hiesigen Institut ür physikalische Chemie unter seiner Leitung ausgeführt worden. Auch zu den theoretischen Überlegungen verdanke ich Herrn Professor Nernst Anregung und viele Ratschläge. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dafür hier meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, März 1900.

---

# Die Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen.

Von

**E. P. Perman**, D. Sc., und **G. A. S. Atkinson**, B. Sc.[1]).

**(Mit 3 Figuren im Text.)**

Durch den einen von uns ist in einer früheren Abhandlung[2]) gezeigt worden, dass die Dampfdichte des Broms bis zu 279° normal ist. Dieses Ergebnis steht in vollständigem Widerspruch zu den von J. J. Thomson[3]) erhaltenen Zahlen.

Wir haben in neuerer Zeit die Dichten in dem Temperaturgebiet von 600 bis 1050° mit einer Abänderung der früheren Methode bestimmt, welche im wesentlichen darin bestand, dass die Kolben nicht mit Dampf unter Verjagung der im Überschuss angewendeten Flüssigkeit durch Erhitzen, wie nach dem üblichen Verfahren, gefüllt wurden, sondern durch Füllung des Kolbens, welcher während des Versuchs im Ofen blieb, mit dampfförmigem Brom.

Der benutzte Apparat (Fig. 1). *A* ist ein Kolben aus Porzellan, dessen Kapazität in einigen Versuchen ungefähr ein Liter, in anderen

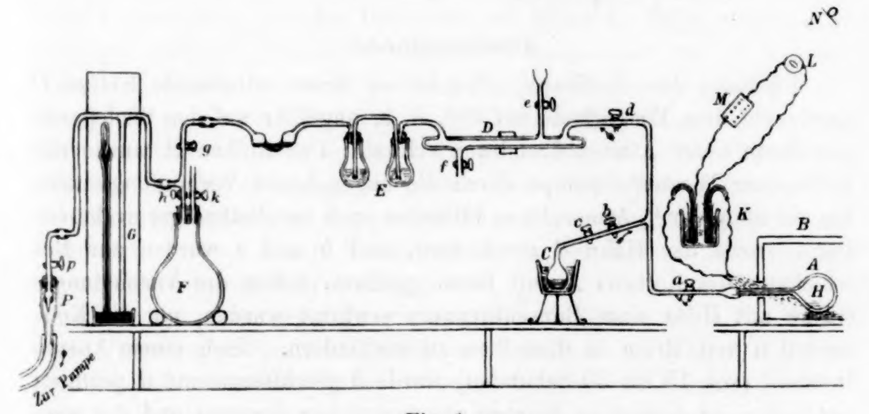



Fig. 1.

[1]) Übersetzt von W. Böttger.

[2]) Roy. Soc. Proc. **48**, 45.

[3]) Roy. Soc. Proc. **42**, 345.

etwa 250 ccm betrug; sein Hals, von etwa 1 mm Weite, war mit Hilfe eines Gemisches von Bleiglätte und Glycerin an die Erweiterung eines Kapillarrohres, welches den Hahn *a* trug, gekittet; *B* ist ein Muffelofen, *C* ein Glaskolben mit einem Fassungsvermögen von 200 ccm, welcher sich in einem Wasserbade befand. *D* und *E* sind die Absorptionsapparate; *F*, ein grosser, ungefähr acht Liter fassender Kolben, dient zur Ausgleichung des Druckes. *G* ist ein Manometer, *H* eine in eine Porzellanröhre eingeschlossene thermoelektrische Säule von Platin- und Platinrhodium, *K* die kalte Verbindung. Jeder Draht des Paares ist mit einem Kupferdraht verbunden und in ein mit Alkohol beschicktes Probierrohr getaucht, während die beiden Röhrchen in einen mit Wasser gefüllten Becher eingesenkt sind. *L*, das Galvanometer, befand sich mit *M*, dem Widerstandskasten und dem Schlüssel, sowie mit *N*, der Skala, und der Lampe in einem Nebenraum. *P* ist ein Bunsensches Ventil, um das Zurücktreten von Wasser aus der Pumpe zu verhindern. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *k* und *l* sind Glashähne, und zwar *a*, *b* und *l* diagonal gebohrte Dreiweghähne mit der Einrichtung, dass Luft von aussen in der durch die Pfeile bezeichneten Richtung eintreten konnte. Diese Glashähne wurden von den Herren C. E. Müller & Comp. geliefert und haben sich als sehr geeignet erwiesen. Das für *a*, *b* und *c* benutzte Schmiermittel, welches mit flüssigem Brom in Berührung kam, war Phosphorpentoxyd, welches durch Einwirkung von Luft zäh klebrig geworden war. Durch eine Schicht von geschmolzenem Kautschuk und Vaseline war die weitere Einwirkung von Luft verhindert.

### Arbeitsmethode.

Füllung des Kolbens. Der kleine, Brom enthaltende Kolben *C* wurde auf dem Wasserbade auf 60°, d. h. ungefähr auf den Siedepunkt von Brom unter Atmosphärendruck erhitzt. Der Kolben *A* wurde mit Hilfe einer Wasserluftpumpe durch die angegebenen Verbindungsstücke bis auf ungefähr $^1/_6$ Atmosphäre, bisweilen auch unvollständiger evakuiert. Dann wurde der Hahn *d* geschlossen, und *b* und *c* wurden zur Beschickung des Kolbens *A* mit Brom geöffnet, indem die Verbindungsstücke mit Hilfe eines Bunsenbrenners erwärmt wurden, um die Kondensation von Brom in denselben zu verhindern. Nach einem kurzen Intervall (von 15 bis 30 Sekunden) wurde *b* geschlossen und *d* geöffnet; der Kolben zu demselben Betrage wie vorher leer gepumpt und das weggeführte Brom durch eine starke Lösung von Natriumhydroxyd, welche sich in den Absorptionsgefässen *D* und *E* befand, absorbiert. (Die aus der Figur ersichtliche Einrichtung der Flaschen hat sich als sehr brauch-

bar erwiesen; dieselbe besteht aus zwei kleinen Waschflaschen, deren lange Röhren verbunden sind oder aus einem Stück bestehen; durch diese Vorrichtung wurde die Flüssigkeit nie in der einen oder der anderen Richtung übergetrieben.) Der grosse Kolben *F* wurde gewöhnlich leer gepumpt und die Saugvorrichtung im Betrieb erhalten. Nötigenfalls konnte *A* direkt durch Schliessen des Glashahnes *h* mit der Pumpe in Verbindung gesetzt werden.

Der Kolben wurde dann wieder mit *C* in Verbindung gesetzt, abermals evakuiert u. s. w., bis die Füllung siebenmal wiederholt war. Dann liess man etwas Brom sich über dem Hahn *a* verdichten, und darauf wurde der Hahn *b* mit der Luft in Verbindung gesetzt. Beim Öffnen von *a* trat gewöhnlich ein wenig Brom ein, welches schliesslich herausdestillierte, wenn es den heissen Hals des Kolbens erreichte. Darauf wurde *a* geschlossen und die Röhren zwischen *a*, *b* und *d* wurden durch einen Luftstrom vom Brom befreit; nach einigen Sekunden wurde *a* wieder geöffnet und die Röhren wurden wieder gereinigt. Dies wurde wiederholt, bis beim Öffnen des Hahnes kein Brom mehr heraustrat. Während dieses Prozesses wurden der Hals des Kolbens und der Hahn durch einen Bunsenbrenner erwärmt. Mit erheblichen Schwierigkeiten war bisweilen die Entfernung des Broms vom Glashahn verbunden.

Auf diese Weise wurde der Kolben mit Bromdampf von Atmosphärendruck bei der Temperatur des Ofens gefüllt; die letztere wurde an der Skala des Galvanometers in dem Zeitpunkte abgelesen, in welchem der Hahn *a* zum letztenmal geöffnet wurde. Dann wurde der Hahn *c* geschlossen und das Brom aus der Röhre *bc* durch wiederholtes Absaugen entfernt. Das Brom im Kolben *C* wurde somit von den anderen Teilen des Apparates durch den ausgepumpten Raum *bc* getrennt.

Absorption und Bestimmung des Broms. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid wurde in die Röhre *D* und in die Flaschen *E* gebracht und der Kolben *A* wurde wie beim Füllen auf $^1/_6$ Atmosphäre leer gepumpt, indem das abgesaugte Brom durch die Kaliumjodidlösung absorbiert wurde. Durch *b* wurde Luft in den Kolben eintreten gelassen und das Auspumpen wiederholt.

Nach der siebenten Entleerung wurde die Röhre durch die Hähne *e* und *f* ausgewaschen, die Lösung zum Inhalte der Flaschen *E* gefügt und mit einer ungefähr fünftel normalen Lösung von Natriumthiosulfat titriert. Die Lösung war mit reinem Brom eingestellt worden, welches in kleinen Kügelchen gewogen und in Kaliumjodidlösung gelöst wurde. Bei Ausführung einer Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Drucken wurde der Kolben in der gewöhnlichen Weise gefüllt und dann langsam

auf den gewünschten Betrag evakuiert. Das abgesogene Brom wurde wie gewöhnlich durch Kaliumjodidlösung absorbiert, nur waren die Absorptionsflaschen durch eine gerade Röhre mit zwei kugelförmigen Erweiterungen, welche etwas von der Lösung enthielten, ersetzt, um dem von der Lösung geleisteten Gegendruck vorzubeugen.

Die schliessliche Brommenge wurde in der oben beschriebenen Weise abgepumpt.

Bestimmung der Temperatur: Die thermo-elektrische Säule wurde mit Benutzung von kochendem Selen und schmelzendem Kaliumsulfat geaicht. Das letztere wurde in einem kleinen Porzellantiegel mit Hilfe einer Sauerstoff-Gasflamme geschmolzen; hierbei wurde das Porzellan, wenn die Operation genügend schnell ausgeführt wurde, nicht in bemerkenswerter Weise angegriffen. Das stark gedämpfte d'Arsonval—Galvanometer war von den Herren Nalder Bros. geliefert worden und hatte einen Widerstand von ungefähr 200 Ohm; die Brennweite des Spiegels betrug 40 Zoll. Um den Nullpunkt und die Einstellungen bei den höchsten in Gebrauch kommenden Temperaturen auf die Skala zu bringen, wurde ein Widerstand von 11000 Ohm eingeschaltet, welcher während der ganzen Versuche im Stromkreise blieb. Bei dieser Anordnung entsprach ein Skalenteil ungefähr 2°. Die die Thermokette enthaltende Porzellanröhre wurde in einiger Entfernung über dem Boden der Muffel durch Asbest gestützt.

Die Temperaturschwankung zwischen dem Boden und dem obersten Teil der Muffel betrug bei etwa 600° 6° und 8° bei einer Temperatur von 900°. Für diesen Unterschied wurde keine Korrektion angebracht, da die Säule ungefähr in der halben Höhe des Kolbens angebracht war.

Zwischen den beiden bestimmten Punkten wurden nach der von Roberts-Auston angewendeten Methode die Beobachtungen der Skala dem Temperaturunterschied proportional gesetzt.

Bestimmung des Druckes. Der Druck wurde an einem geaichten Barometer abgelesen oder an dem Manometer *G*, wenn der Druck weniger als der äussere Druck der Atmosphäre betrug.

Kapazität des Kolbens. Der Porzellankolben wurde mit Luft und andererseits mit Wasser gefüllt gewogen und daraus das Fassungsvermögen berechnet. Das Füllen mit Wasser wurde durch wiederholtes Auspumpen und Öffnen unter Wasser bewerkstelligt.

Herstellung von reinem Brom. Das Brom des Handels wurde nach einer der früher angewendeten Methoden gereinigt, nämlich durch Kochen mit Kaliumbromid, Destillieren über rotglühendem Mangansuperoxyd, Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und nochmaliges

Destillieren. Der grössere Teil ging bei einer ganz konstanten Temperatur, 58·9° bei einem Drucke von 761 mm, über (vergl. die frühere Abhandlung).

## Ergebnisse.

| Gewicht von Brom in g | Volum des Kolbens in ccm | Druck | Temperatur | Dampfdichte |
|---|---|---|---|---|
| | | Reihe I. Ungefähr 650°. | | |
| 0·6076 | 294·3 | 765·5 | 677·5° | 79·3 |
| 0·6348 | 294·3 | 765·5 | 650·0 | 80·4 |
| 0·6013 | 275·1 | 758 | 631·0 | 80·4 |
| | | | Mittelwert | 80·0 |
| | | Reihe II. Ungefähr 830°. | | |
| 0·4914 | 276·0 | 758·0 | 828·0° | 79·7 |
| 0·4656 | 276·0 | 758·0 | 873·0 | 78·6 |
| 0·4850 | 276·0 | 758·0 | 833·0 | 79·0 |
| 0·4896 | 276·0 | 758·0 | 830·0 | 79·6 |
| 1·9380 | 1052·0 | 767·0 | 799·0 | 79·6 |
| 0·5335 | 295·1 | 765·0 | 833·0 | 80·6 |
| 0·5371 | 295·1 | 765·0 | 820·0 | 80·1 |
| 0·5244 | 295·1 | 765·0 | 845·0 | 80·0 |
| | | | Mittelwert | 79·7 |
| | | Reihe III. Ungefähr 900°. | | |
| 1·7440 | 1053·0 | 767·0 | 903·0° | 78·5 |
| 0·8340 | 1053·0 | 765·5[1] | 901·5 | 78·7 |
| | | | Mittelwert | 78·6 |
| | | Reihe IV. Ungefähr 950°. | | |
| 1·6400 | 1053·0 | 764·0 | 956·0° | 77·4 |
| 1·6490 | 1053·0 | 764·0 | 951·0 | 77·6 |
| | | | Mittelwert | 77·5 |
| | | Reihe V. Ungefähr 1015°. | | |
| 0·4003 | 276·5 | 757·0 | 1016·0° | 75·9 |
| 0·0275 | 276·5 | 55·75 | 1010·0 | 70·4 |
| 0·4099 | 276·5 | 757·0 | 1012·0 | 77·4 |
| 0·0302 | 276·5 | 60·0 | 1016·0 | 72·3 |
| 0·4078 | 276·5 | 757·0 | 1022·0 | 77·6 |
| 0·03195 | 276·5 | 62·7 | 1016·0 | 73·1 |
| 0·3982 | 276·5 | 755 | 1016·0 | 75·8 |
| | Mittelwert der Dampfdichten bei atmosphärischem Druck | | | 76·7 |
| | | Reihe VI. Ungefähr 1050°. | | |
| 0·3828 | 276·6 | 760·0 | 1057·0° | 74·5 |
| 0·3860 | 276·6 | 760·0 | 1055·0 | 75·0 |
| 0·3771 | 276·6 | 760·0 | 1055·0 | 73·3 |

[1]) Im Original ist dafür wohl irrtümlich 365·5 angegeben. *B.*

| Gewicht vom Brom in g | Volum des Kolbens in ccm | Druck | Temperatur | Dampfdichte |
|---|---|---|---|---|
| 0·3891 | 276·6 | 760·0 | 1057·0° | 75·7 |
| 0·3773 | 276·6 | 760·0 | 1057·0 | 73·5 |
| 1·4390 | 1055·0 | 763·0 | 1055·0 | 73·5 |
| 1·4680 | 1055·0 | 764·0 | 1034·0 | 73·7[1] |
| | | | Mittelwert | 74·3 |

Reihe VII. Ungefähr 1040°; wechselnder Druck.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·3943 | 276·6 | 755·0 | 1035·0° | 76·0 |
| 0·1615 | 276·6 | 319·3 | 1039·0 | 73·9 |
| 0·3915 | 276·6 | 755·0 | 1041·0 | 75·8 |
| 0·1608 | 276·6 | 318·5 | 1042·0 | 73·9 |
| 0·0947 | 276·6 | 188·7 | 1041·0 | 73·3 |
| 0·02323 | 276·6 | 47·3 | 1041·0 | 71·8 |

## Die hauptsächlichen Fehlerquellen.

1. Fehler beim Füllen und Entleeren des Kolbens. — Zur Vermeidung eines Fehlers beim Füllen wurde der Kolben, wie oben erwähnt, siebenmal leer gepumpt und mit Brom gefüllt. Da das Abpumpen wenigstens bis zu $^1/_6$ Atmosphäre fortgesetzt wurde, würde das theoretische Volum der übrig bleibenden Luft $(^1/_6)^7$, d. h. weniger als $^1/_{250000}$ des Kolbenvolums betragen. Ähnliche Bemerkungen sind bezüglich des Entleerens zu machen.

Zur praktischen Prüfung wurde ein Glaskolben in der beschriebenen Weise gefüllt und unter Wasser geöffnet; es blieb hierbei nur eine vernachlässigbare Luftmenge.

2. Die niedrige Temperatur des Halses. — Für diesen Einfluss wurde auf folgende Weise eine annähernde Korrektion angebracht.

Es soll bedeuten:

$v$ das Volum des Kolbens,
$\delta$ die Dampfdichte des Broms im Kolben,
$T$ die absolute Temperatur des Kolbens,
$v'$, $\delta'$, $T'$ die entsprechenden Grössen für den Hals,
$D$ die scheinbare Dampfdichte;
dann ist:

$$\delta = D - \frac{v'}{v}\left(\frac{\delta' T}{T'} - D\right).$$

Die auf diese Weise berechnete maximale Korrektion beträgt nur 0·4.

3. Verlust von Brom infolge unvollkommener Absorption. — Die in den kleinen Kugeln des Absorptionsapparates $E$ befindliche Kalium-

[1]) Diese Zahl ist bei Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt worden, da die Temperatur erheblich niedriger als in den anderen Versuchen ist.

jodidlösung blieb farblos, zum Zeichen, dass die Absorption praktisch vollständig war.

4. Undichtigkeit der Glashähne. — Bei den früheren Versuchen wurden gewöhnliche Hähne benutzt, und diese hatten sich in solchem Grade undicht erwiesen, dass dieselben für diesen Zweck unbrauchbar waren. Sorgfältig hergestellte Diagonalhähne wurden dann angewendet und erwiesen sich ganz zuverlässig.

5. Fehler bei Bestimmung der Temperatur. — Der maximale Fehler ist sehr schwer anzugeben; wir vermuten, dass derselbe nicht mehr als 10°, wenn überhaupt soviel, beträgt. Die erheblichste Quelle der Unsicherheit bestand in der Veränderung des Nullpunktes des Galvanometers; diese wurde durch Einschaltung unmittelbar vor der Ablesung auf ein Minimum reduziert.

6. Ausdehnung des Porzellankolbens. — Für diese wurde eine Korrektion angebracht, indem der von Deville und Troost zu 0·0000108 angegebene Ausdehnungskoëffizient benutzt wurde. Dies giebt für die betrachteten Temperaturen praktisch dasselbe Ergebnis, wie die Formel von T. G. Bedford (British Association, 1899).

Allgemeine Schlüsse. Die Ergebnisse bei Atmosphärendruck sind in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in Kurve 1 (Fig. 2) dargestellt. Daraus ist zu ersehen, dass die Dampfdichte des Broms bis zu etwa 750° normal ist; in diesem Punkte wird die Dissociation bemerkbar und nimmt mit steigender Temperatur allmählich zu. Bei 1050° ist die Dichte auf 75·25 gesunken.

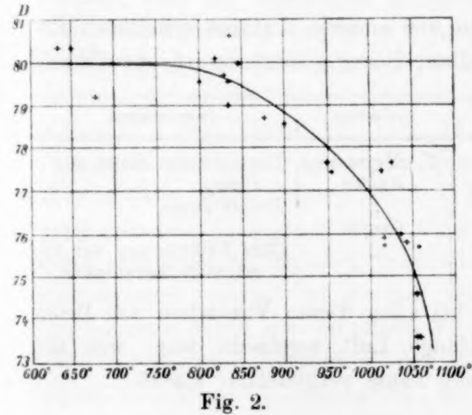


Fig. 2.

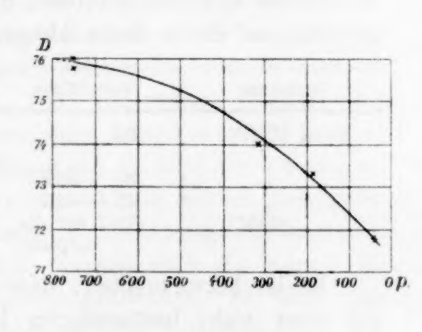


Fig. 3.

Die Dissociationskonstanten sind in der folgenden Weise berechnet worden: Wenn man von der Fundamentalgleichung $u/u_1^2 = c_1/c$ ausgeht, in welcher $u$ und $u_1$ die in der Volumeinheit enthaltene Zahl von

Molekülen von $Br_2$, resp. $Br_1$ und $c$, resp. $c_1$ die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Vereinigung bedeuten, erhält man nach Reduktion:

$$\frac{a \cdot c_1}{c} = \frac{40\,T(D-40)}{P(80-D)^2} = \gamma.$$

$a$ bedeutet die Anzahl Moleküle eines Gases in der Volumeinheit unter normalen Bedingungen.

| $T$ | $D$ | $\gamma$ |
|---|---|---|
| 800° | 79·87 | 13320 |
| 850 | 79·48 | 8630 |
| 900 | 78·83 | 1750 |
| 950 | 78·01 | 620 |
| 1000 | 76·94 | 264 |
| 1050 | 75·26 | 110 |

Die obigen Werte von $T$ und $D$ sind der Kurve entnommen.

Die Reihen III, V und VII zeigen den Einfluss der Änderung des Druckes. Mit den Resultaten der Reihe VII ist die Kurve II (Fig. 3) gezeichnet. Die abgerundete Kurve stellt die Abhängigkeit der Dampfdichte vom Drucke dar; die aus diesen Werten berechnete Dissociationskonstante weist Unregelmässigkeiten auf.

Die Autoren bedauern, dass mit dem brauchbaren Apparat nicht bei höheren als den angegebenen Temperaturen Bestimmungen ausgeführt werden konnten. Zum Schlusse wünschen sie, dem Schenkungskomitee der Royal Society für seine Beihilfe ihren Dank auszudrücken.

## Nachtrag.

Es ist wohl von Interesse, die von anderen Autoren erhaltenen Ergebnisse, auf die in dieser Abhandlung Bezug genommen ist, anzuführen.

| Temperatur | Dampfdichte | Beobachter | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Etwa 1570° | 53 | *V. Meyer* und *Züblin* | Naszierendes Brom aus $PtBr_4$ |
| „ „ | 80 —52.6 | „ | Freies Brom |
| „ „ | 63·4—64·7 | *Crafts* | |
| „ (445°) | (75·7 für die normale) | „ | (Zur Erläuterung der erreichten Genauigkeit.) |

Es ist hervorzuheben, dass bei allen diesen Versuchen das Brom mit einer nicht bestimmbaren Menge Luft vermischt war, was die Messungen mit unseren Ergebnissen kaum vergleichbar macht.

# Zur Ausgestaltung des periodischen Systems der chemischen Elemente.

Von

**Karl Schirmeisen.**

(Mit Tafel I.)

Die blosse Anordnung der chemischen Elemente in Reihen, wie sie seit Newlands, Mendelejeff und Lothar Meyer zur Darstellung der Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und den Eigenschaften der Grundstoffe gebräuchlich ist, bringt zwar die erkannten Gesetzmässigkeiten im grossen und ganzen zum Ausdrucke, vermag aber in dieser Form weder die Unterschiede in den Eigenschaften der untereinanderstehenden, noch die Ähnlichkeiten der neben- und nahe bei einander befindlichen Elemente irgendwie zur Anschauung zu bringen. Das Gleiche gilt auch für alle jene bisher verwendeten Anordnungen in Spiralen, Kreisen etc., nach welchen die Elemente trotz der auffallend ungleichen Differenzen zwischen den aufeinanderfolgenden Atomgewichtszahlen, bloss schematisch in gleichen Abständen eingereiht werden, also z. B. auch für die neuerdings von William Crookes (Zeitschr. anorg. Chemie, **18**, 72) angegebene Anordnung der Elemente in 8förmigen Kurven. Es liegt in dieser Beziehung nichts näher, als die Vermutung, dass die ungleichen Differenzen zwischen den Atomgewichtszahlen der aufeinanderfolgenden Elemente in irgend einer gesetzmässigen Beziehung zu den Differenzen ihrer Eigenschaften stehen müssen, eine Vermutung, welche unter anderem auch durch die von R. Lorenz (Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 329; **14**, 103) angestellten Studien über die „Zwillingselemente“ gerechtfertigt erscheint. Zwar hat bereits Lothar Meyer (Ann. Chem. Pharm. 1870, 7. Suppl.-Bd. S. 354) den Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Atomvolumen durch Kurven dargestellt. deren Abscissen thatsächlich proportional zu den Atomgewichten selbst angenommen wurden. In gleicher Weise wurden auch die Kurven für die Schmelzpunkte der einzelnen Elemente gezeichnet. Es fehlt auch nicht an weiteren Versuchen, den gesetzmässigen Zusammenhang zwischen einzelnen Eigenschaften der chemischen Elemente und dem Atomgewichte derselben durch Anordnungen in Koordinatensystemen zur anschaulichen Darstellung zu bringen oder mathematisch, z. B. durch trigonometrische Funktionen auszudrücken; aber diese Darstellungen

zeigen, wie dies auch bei Lothar Meyer der Fall ist, gewöhnlich nur den Zusammenhang des Atomgewichtes mit physikalischen, also eigentlich bloss sekundären Eigenschaften, wie z. B. auch Sperbers mathematische Ableitung der Dissociations- und Verbindungswärme. Den ersten Versuch zur Darstellung der eigentlichen chemisch-verwandtschaftlichen Beziehungen mit Berücksichtigung der Atomgewichtsdifferenzen führen unabhängig voneinander Julius Thomson (Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 283) und Flawitzky (Diese Zeitschr. **2**, 102, Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 264) aus. Insofern aber diese beiden Darstellungen bloss zwei Variable — die Valenz und den elektrochemischen Charakter — enthalten, sind sie zu einer einigermassen befriedigenden Klarlegung der chemisch-verwandtschaftlichen Beziehungen nicht ausreichend, und auch nicht im stande, sich dem periodischen Systeme vollständig anzuschmiegen, indem sie z. B. die ersten beiden sogenannten „kleinen“ Perioden auf einem und demselben Kreise unterbringen und auf diese Weise verwandte Elemente, etwa *Na* und *Li*, voneinander entfernen.

Im Nachfolgenden soll nun der Versuch gemacht werden, durch Einführung einer neuen Variablen ein schärferes Hervortreten der verwandtschaftlichen Beziehungen zu erzielen. Neben der Valenz und dem basisch-sauren Charakter lässt sich nämlich zwanglos ein dritter Faktor annehmen, der das chemische Verhalten der Grundstoffe unzweifelhaft in hohem Grade zu beeinflussen im stande ist. Es ist dies die Grösse der chemischen Aktivität, die offenbar bei den Anfangs- und Endgliedern der einzelnen Perioden die höchsten, bei den mittleren Gliedern die niedrigsten Werte erreicht und in jeder Familie selbst wieder mannigfache Abstufungen zeigt. So weisen z. B. die Glieder der 8. Familie *Os*, *Ir*, *Pt* die niedrigsten, die Glieder der 1. Familie *Cs*, *Rb*, *K* die höchsten, die Nebenglieder derselben Familie *Cu*, *Ag*, *Au* wieder sehr niedrige, die Glieder der 7. Familie *F*, *Cl* aber wieder die höchsten Werte der chemischen Aktivität auf. Diese Aktivität soll nun in Verbindung mit dem basisch-sauren Charakter die Grundlage für die vorliegende Anordnung der Elemente abgeben, während die Wertigkeit, deren periodischer Charakter durch die Ausnahmen, welche bei den Gliedern der 8. Familie, ferner bei *J* und *Te*, den Erdmetallen etc. vorkommen, sowie durch das Auftreten mehrerer Wertigkeitsstufen bei einem und demselben Elemente, immer fraglicher erscheint, nur als äusserer bestimmender Faktor verwendet werden soll.

Da der Kreis ein sehr geeignetes Anschauungsmittel für die verschiedenen Beziehungen der periodischen Funktionen abgiebt, so kann man mit grossem Vorteile die einzelnen Perioden durch Kreise darstellen,

auf deren Umfängen die Elemente, genau ihrem Atomgewichte entsprechend, angeordnet werden. Da aber in den grossen Perioden bei einfacher Änderung des Atomvolumens ein doppelter Wechsel der meisten übrigen Eigenschaften, insbesondere des basisch-sauren Charakters, stattfindet, so müssen diese grossen Perioden dementsprechend durch 8 förmige Doppelkreise dargestellt werden. In einfacher Weise lässt sich diese Anordnung ausführen, wenn man etwa auf einem Drahte sämtliche Atomgewichte als Längen aufträgt und diesen Draht dann entsprechend biegt. Die Kreislinien auf Tafel I, welche die einzelnen Abschnitte eines derartig gebogenen Drahtes nebeneinander vorführen, mögen als ein vorläufiger, jedenfalls noch mancher Berichtigungen bedürfender Versuch angesehen werden, eine den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende Darstellung dieser Art zu liefern.

Die Masse dieser Periodenkreise und die Winkel, welche die einzelnen Elemente nach ihrem Atomgewichte auf den Kreisen bilden, sind in der nachfolgenden Zusammenstellung angegeben. Die Atomgewichtszahlen sind der 3. Auflage von Ostwalds Grundriss der allgemeinen Chemie (1899) entnommen.

1. Kreis 3·96—20.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *He* | 3·96 | 0° | *C* | 12 | 180·4° |
| *Li* | 7·03 | 68·8° | *N* | 14 | 225·3 |
| *Be* | 9·08 | 114·8 | *O* | 16 | 270·2 |
| *B* | 11 | 158·0 | *F* | 19 | 337·7 |

2. Kreis 20—37·1.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ne* | 20 | 0° | *P* | 31·03 | 232·2° |
| *Na* | 23·06 | 64·4 | *S* | 32·06 | 253·9 |
| *Mg* | 24·36 | 91·8 | *Cl* | 35·453 | 325·3 |
| *Al* | 27·1 | 149·5 | | | |
| *Si* | 28·4 | 176·8 | | | |

3. Kreis 37·1—48·3, 72·7—83·9.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *K* | 39·14 | 32·7° | *As* | 75 | 216·9° |
| *Ca* | 40 | 46·5 | *Se* | 79·1 | 282·8 |
| *Sc* | 44·1 | 112·5 | *Br* | 79·963 | 269·7 |
| *Ti* | 48·1 | 176·8 | | | |

4. Kreis 48·3—72·7.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Vd* | 51·3 | 224·3° | *Cu* | 63·6 | 45·7° |
| *Cr* | 52·1 | 236·0 | *Zn* | 65·4 | 72·3 |
| *Mn* | 55 | 278·8° | *Ga* | 69·9 | 138·7° |
| *Fe* | 56 | 293·6 | *Ge* | 72·3 | 174·1 |
| *Ni* | 58·7 | 333·4 | | | |
| *Co* | 59 | 337·8 | | | |

5. Kreis 83·9 — 93·8, 121·5 — 131·4.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Rb* | 85·4 | 27·2° | *J* | 126·86 | 277·4° |
| *Sr* | 87·61 | 67·3 | *Pe* | 127 | 279·9 |
| *Y* | 88·7 | 87·2 | | | |
| *Zr* | 90·6 | 121·8 | | | |

6. Kreis 93·8 — 121·5.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Nb* | 94·2 | 185·2° | *Ag* | 107·9 | 3·3° |
| *Mo* | 96 | 208·6 | *Cd* | 112·1 | 57·9 |
| *Ru* | 101·7 | 282·7 | *In* | 113·7 | 78·7 |
| *Rh* | 103 | 299·6 | *Sn* | 118·5 | 141·1 |
| *Pd* | 106 | 338·6 | *Sb* | 120·3 | 164·5 |

7. Kreis 131·4 — 163.

| | | |
|---|---|---|
| *Cs* | 132·9 | 17·0° |
| *Ba* | 137·43 | 68·5 |
| *La* | 138·5 | 80·6 |
| *Ce* | 140 | 97·7 |
| *Pr* | 140·4 | 102·2 |
| *Nd* | 143·6 | 138·6 |

8. Kreis 163 — 178·5, 211·5 — 227.

| | | |
|---|---|---|
| *Eb* | 166 | 34·8° |
| *Tu* | 169·4 | 74·3 |
| *Yb* | 173·2 | 118·4 |

9. Kreis 178·5 — 211·5.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ta* | 183 | 229·1° | *Au* | 197·2 | 24 ° |
| *Wo* | 184 | 240·0 | *Hg* | 200·3 | 57·8 |
| *Os* | 192 | 327·3 | *Tl* | 204·1 | 99·3 |
| *Ir* | 193·2 | 340·3 | *Pb* | 206·91 | 129·9 |
| *Pt* | 194·8 | 357·8 | *Bi* | 208·5 | 147·3 |

10. Kreis 227 — 241.

| | | |
|---|---|---|
| *Th* | 232·5 | 69·4° |
| *U* | 239·5 | 160·7 |

Ein Blick auf diese Kreislinien lässt erkennen, dass durch sie die schon in den bekannten reihenförmigen Anordnungen zutage tretenden Gesetzmässigkeiten zum mindesten ebenfalls wiedergegeben werden. Das Atomvolumen besitzt bei den am höchsten liegenden Elementen die grössten, bei den am tiefsten liegenden die kleinsten Werte. Links oben liegen die Elemente von ausgesprochenstem basischen, rechts oben von ausgesprochenstem sauren Charakter; nach unten zu findet ein allmählicher Übergang von dem einen zum anderen Charakter statt, und dieser selbst weist, den Thatsachen entsprechend, bei den 8förmigen

Doppelkreisen einen zweimaligen Wechsel auf. Im Zusammenhang damit sind Elemente mit metallischer Dehnbarkeit auf die doppelt-, spröde Elemente auf die einfachausgezogenen Teile der Kreise beschränkt. Elemente mit farbigen Ionen finden sich nur von einer bestimmten Tiefenlage an auf den absteigenden Teilen der Kurven. Die in doppelter Anzahl vorhandenen Schmelzpunktsmaxima und -minima stehen einander diametral gegenüber in der Nähe der Übergangsstellen vom sauren zum basischen Charakter. Paramagnetische Elemente scheinen durchwegs nur auf den absteigenden Teilen der Kurven vorzukommen. Mit der Zunahme des Winkels endlich, den man in diesem Falle als Periodenwinkel bezeichnen kann, ändert sich in der Regel auch die maximale Wertigkeit.

Wesentlich neue Vorteile bietet aber diese Anordnung der Elemente auf Periodenkreisen dadurch, dass sich aus der Stellung der einzelnen Grundstoffe neben dem wahrscheinlichen Valenzwerte zwei Zahlengrössen entnehmen lassen, welche, wie schon erwähnt, mit dem chemischen Verhalten der betreffenden Grundstoffe im innigsten Zusammenhange stehen. Einerseits ist es ihre Höhenlage auf den Periodenkreisen, welche augenscheinlich irgend eine Funktion ihrer chemischen Aktivität darstellt, da dieselbe um so geringer wird, je tiefer ein Element auf den Kreisen zu liegen kommt, bei den zuhöchst befindlichen Elementen aber offenbar die grössten Werte erreicht. Andererseits ist aber auch die Entfernung eines Elementes von der neutralen Mittellinie ebenso unzweifelhaft eine Funktion seines basischen oder sauren Charakters, da die am weitesten links liegenden Elemente den stärksten basischen, die am weitesten rechtsliegenden den stärksten sauren, die an der vertikalen Mittellinie liegenden aber einen amphigenen Charakter besitzen.

Aus der Superposition der bestimmenden Grössen für chemische Aktivität, basisch-sauren Charakter und Valenz ergeben sich bereits die wichtigsten chemischen Eigentümlichkeiten für die auf bestimmten Gebieten der Periodenkreise befindlichen Elemente.

Im Periodenwinkel Null, wo zugleich mit der Wertigkeit Null auch der chemische Charakter ein indifferenter wird, lassen sich chemisch unwirksame Stoffe von den Eigenschaften des *He* und *Ne* unterbringen. Die beiden genannten Edelgase lieferten überhaupt die Daten für den Umfang des ersten Periodenkreises und die Stellung der Elemente auf demselben.

Chemische Aktivität und basisch-saurer Charakter werden ferner, je nach ihrem Grössenverhältnis, in Bezug auf chemische Wirkungen

einander zu ersetzen im stande sein. Es werden also Elemente, welche in maximaler Entfernung von der Mittellinie liegen, durch ihr stark basisches oder saures Verhalten ihre geringere chemische Aktivität teilweise zu verdecken vermögen. Daraus ergiebt sich, dass sich auf jedem Periodenkreise bestimmte Stellen maximaler chemischer Wirksamkeit ausbilden müssen, deren Lage von der Art der Funktionen abhängen wird, durch welche die chemische Aktivität und der basisch-saure Charakter der Elemente mit ihrer Lage auf den Periodenkreisen verknüpft sind. Doch kann man im allgemeinen sagen, dass sich auf den oberen Periodenkreisen je vier solcher Punkte maximaler chemischer Wirksamkeit ausbilden werden, zwei in der Nähe von 0° und 360° und zwei in der Nähe von 90° und 270°, während auf den unteren Periodenkreisen wegen der raschen Abnahme der chemischen Aktivität hauptsächlich die Entfernung von der Mittellinie massgebend sein wird, und daher die Stellen maximaler chemischer Wirksamkeit bloss in der Nähe von 90° und 270° zu suchen sind. Ausserdem muss auf den unteren Kreisen dem 3. Faktor, der Wertigkeit, ein grosser Einfluss auf das Zustandekommen bestimmter chemischer Eigentümlichkeiten eingeräumt werden. Im allgemeinen müssen aber die hier befindlichen Elemente wegen ihrer geringen Aktivität einen nur sehr schwach ausgeprägten basischen oder sauren Charakter besitzen und werden sich daher gegen stärkere Basen als Säuren, gegen stärkere Säuren als Basen verhalten; Abweichungen von dieser Regel werden nur Elemente zeigen, welche sich in einem Gebiete maximaler chemischer Wirksamkeit befinden. Aus dem gleichen Grunde werden ferner alle auf den unteren Periodenkreisen vorkommenden Elemente mehr oder weniger ausgeprägt den Charakter der Schwermetalle besitzen. Auch die Eigentümlichkeit, farbige Ionen zu bilden, lässt sich nach dieser Darstellung auf die Abnahme der chemischen Aktivität und des basischen Charakters zurückführen. Schliesslich lässt sich auch von vornherein erkennen, dass Elemente, welche auf Kreisen von grossem Durchmesser nicht weit voneinander entfernt liegen, nur geringe Differenzen in ihrem chemischen Charakter aufweisen werden, so dass insbesondere die letzten vier Kreise eine grössere Zahl ähnlicher Elemente zu beherbergen im stande sind.

Es möge nun die bemerkenswerte Übereinstimmung des chemischen Verhaltens der einzelnen Elemente mit ihrer Stellung auf den Periodenkreisen in Kürze dargelegt werden.

Die auf den oberen Kreisen liegenden Vertreter der 1. Familie, *Li Na*, *K*, *Rb* und *Cs*, nehmen daselbst mit wachsendem Atomgewichte eine immer höhere Lage ein, was mit ihrer wachsenden Aktivität voll-

kommen im Einklange steht. Lithium, das sich durch die Schwerlöslichkeit seiner wichtigsten Salze dem in der zweiten Periode befindlichen Magnesium in chemischer Beziehung auffallend nähert, nimmt unter den Alkalimetallen die tiefste Stellung ein. Natrium, welches, ebenso wie das Lithium, den bei der Reaktion mit Wasser frei werdenden Wasserstoff nicht zu entzünden vermag, liegt dementsprechend nicht viel höher. Kalium dagegen, durch seine bedeutend grössere Aktivität vom Lithium und Natrium in chemischer Beziehung ziemlich weit entfernt, ist dies auch durch seine bedeutend höhere Lage auf dem dritten Periodenkreise. Rubidium, das sich bereits an der Luft von selbst entzündet, liegt noch höher als Kalium, und Cäsium, das elektropositivste Metall, ist am weitesten nach oben gerückt. Allem Anscheine nach schliesst es überhaupt auch die Reihe der Alkalimetalle ab.

Die drei auf den unteren Periodenkreisen befindlichen Nebenglieder der 1. Familie, *Cu*, *Ag*, *Au*, weisen in Übereinstimmung mit der sehr geringen Ähnlichkeit ihres chemischen Charakters auch eine ziemlich differente Stellung auf. Die allen drei Metallen gemeinsame geringe chemische Aktivität und das Zurücktreten ihrer basischen Eigenschaften ist durch ihre tiefe Lage charakterisiert, welche, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, beim Kupfer den geringsten, beim Golde den höchsten Wert erreicht. Der kleine Periodenwinkel des Silbers scheint im Zusammenhage zu stehen mit seinem relativ grössten Atomvolumen in dieser Gruppe (*Ag* 10·3, *Au* 10·2, *Cu* 7·1), seiner ausgesprochenen Einwertigkeit und vielleicht auch seiner hohen Leitfähigkeit für Elektrizität. Die grösseren Periodenwinkel des Goldes und des Kupfers lassen sich in Zusammenhang mit ihrer Mehrwertigkeit bringen, welch letztere wahrscheinlich ihren fast amphigenen Charakter bedingt.

Bei den auf den oberen Periodenkreisen befindlichen Gliedern der 2. Familie, den Erdalkalimetallen *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr* und *Ba*, zeigt sich eine Auf- und Abwärtsbewegung, die gleichfalls mit den thatsächlichen Verhältnissen in gutem Einklange steht. Beryllium und Magnesium, in ihrer Ähnlichkeit mit den typischen Erdmetallen dadurch charakterisiert, dass sie das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen, dass ihre Oxyde sich nur schwierig mit Wasser vereinigen, ihre Carbonate beim Erhitzen leicht $CO_2$ abgeben, ihre Sulfate leicht löslich sind und beim Erhitzen in die entsprechenden Oxyde und Säureanhydride zerfallen — sie beide stehen auf den Periodenkreisen unterhalb des Basenmaximums. Calcium, Strontium und Baryum, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, dass ihre Hydroxyde, Carbonate und Sulfate mit steigendem Atomgewichte

sich immer beständiger erweisen, ihre Hydroxyde immer leichter, ihre Carbonate und Sulfate immer schwerer löslich werden, liegen oberhalb des Basenmaximums. Der grosse Periodenwinkel des Berylliums weist diesem Metalle eine Stellung in der Nähe der Erdmetalle an, welche Thatsache durch seine äussere Ähnlichkeit mit dem Aluminium, seine geringe Oxydationsfähigkeit, sein Unvermögen, das Wasser selbst bei höherer Temperatur zu zersetzen, und durch den amphigenen Charakter seines Hydroxyds, welches mit starken Basen Salze bildet, bestätigt wird. Die Annäherung des Magnesiums an das Basenmaximum entspricht wieder dem stark basischen Charakter dieses Metalles, das bereits den Übergang zur Calciumgruppe bildet.

Bei den drei Gliedern Calcium, Strontium und Baryum zeigt sich in auffallender Weise das Resultat der Superposition von Aktivitätsgrösse und basischem Charakter. Bunsen fand Strontium negativ gegen Calcium, und Lothar Meyer (Die modernen Theorien der Chemie, 4. Aufl., S. 527) stellt deshalb auch in seiner Tafel über das elektrische Verhalten der einzelnen Metalle die mit der vorliegenden Anordnung übereinstimmende Reihenfolge auf:

$$Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca \leftarrow Sr \leftarrow Ba,$$

in welcher die Pfeile gegen das elektropositivere Element gerichtet sind. Es ist daher anzunehmen, dass das elektrische Verhalten der in den oberen Periodenkreisen enthaltenen Elemente nur von ihrer Aktivitätsgrösse abhängt und das mit steigendem Atomgewicht immer stärkere Hervortreten des basischen Charakters in der Calciumgruppe daher auf die Annäherung an das Basenmaximum zurückzuführen ist. Bezeichnend hierfür ist auch die mit steigendem Atomgewichte wachsende Fähigkeit der drei Metalle zur Bildung sauerstoffreicherer Verbindungen. Während Calcium nur $CaO$ bildet, zeigt das Strontium bereits die Neigung, ein weiteres Sauerstoffatom aufzunehmen, und diese Neigung ist beim Baryum am stärksten entwickelt, da sich $BaO$ bereits unter bedeutender Wärmeentwickelung zu $BaO_2$ oxydiert. Diese Eigentümlichkeit und die grosse Annäherung des Baryums an die 3. Familie scheint darauf hinzuweisen, dass mit diesem Metalle die Reihe der zweiwertigen Metalle auf den oberen Periodenkreisen zu Ende ist.

Bei den auf den unteren Periodenkreisen in der Nähe des Basenmaximums befindlichen Gliedern der 2. Familie, *Zn*, *Cd* und *Hg*, tritt mit steigendem Atomgewicht die chemische Aktivität immer mehr zurück, welches Verhalten durch die immer tiefere Stellung der drei Metalle gekennzeichnet wird. Insbesondere lässt sich die geringe Verwandtschaft des Quecksilbers mit Zink und Kadmium, seine vorherrschende Ein-

wertigkeit und sein einem Halbedelmetalle entsprechendes Verhalten mit seiner ausnehmend tiefen Lage auf dem neunten Periodenkreise in Zusammenhang bringen. Die Stellung der drei Metalle vor dem Übergange aus den basischen in den sauren Charakter entspricht auch ihrem niedrigen Schmelzpunkte.

Die Glieder der 3. Familie bewegen sich auf den oberen Periodenkreisen, durchaus übereinstimmend mit ihrem chemischen Verhalten, immer weiter nach oben. Bor, tief unten, ganz in der Nähe des Kohlenstoffs stehend, zeigt sich dementsprechend als ein dem Kohlenstoff und Silicium durchaus verwandtes Element von nur schwach basischem und ausgesprochen saurem Charakter. In Übereinstimmung mit seiner Stellung vor dem Kohlenstoff ist aber die Borsäure bedeutend schwächer als die Kohlensäure. Auch die Stellung des Aluminiums weist noch auf ein schwach basisches Verhalten hin, was sich durch die leichte Zersetzbarkeit seiner mit schwachen Säuren eingegangenen Verbindungen und seinem Auftreten als schwache Säure gegenüber starken Alkalien dokumentiert. Doch zeigt dieses Element schon ausgesprochen metallische Eigenschaften. Scandium bildet bereits ein durchaus basisches Hydroxyd. Yttrium, über dem Basenmaximum stehend, zersetzt gleich den typischen Gliedern der 2. Familie das Wasser. Auch das Lanthan stimmt in seinen Eigenschaften mit seiner Stellung überein, indem es sich an der Luft leicht oxydiert und beim Erhitzen mit glänzendem Lichte verbrennt. Inwieweit übrigens die letzteren Metalle, sowie die Mehrzahl der anderen seltenen Erdmetalle, sich als einheitliche Elemente erweisen, muss noch den künftigen Forschungen überlassen bleiben. Auf den oberen grossen Periodenkreisen scheint ferner die Dreiwertigkeit die normale Valenz zu bilden. Ob aber auch auf dem zehnten Periodenkreise noch dreiwertige Elemente zu suchen seien, erscheint durch die hohe Lage des daselbst befindlichen Thor etwas in Frage gestellt.

Die Stellung der Nebenglieder der 3. Familie, des *Ga*, *In* und *Tl*, stimmt gleichfalls mit den Eigenschaften dieser Elemente überein. Das am höchsten stehende Gallium ist dem Aluminium am ähnlichsten, indem es gegen Oxydation ziemlich widerstandsfähig ist, sich in $HCl$ und $KHO$ löst und seine Dreiwertigkeit bloss zur Zweiwertigkeit zu vermindern vermag. Das bedeutend tiefer, an der Übergangsstelle vom basischen zum sauren Charakter liegende Indium verbindet sich beim Erhitzen bereits leicht mit Sauerstoff und kann nicht bloss drei- und zweiwertig, sondern auch schon einwertig auftreten. Seine Annäherung an das Kadmium entspricht seiner Ähnlichkeit mit demselben. Thallium hat bloss in seinen dreiwertigen Verbindungen eine allerdings nur ge-

ringe Ähnlichkeit mit dem Aluminium. Seine sonstigen merkwürdigen Eigenschaften, wie z. B. seine vorherrschende Einwertigkeit, die Ähnlichkeit seines Sulfides mit Bleisulfid, die Analogie seiner Halogenverbindungen mit denen des Silbers und des Goldes, die grosse Übereinstimmung des chemischen Charakters seines Hydroxyds und Karbonats mit dem der entsprechenden Alkalienverbindungen, lassen sich augenscheinlich in sehr guten Zusammenhang mit seiner eigentümlichen Stellung auf dem tiefgelegenen und grossen neunten Periodenkreis bringen.

Von den Hauptgliedern der 4. Familie, *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, *Ce* und *Th* verharren die ersten drei ganz in der Nähe der neutralen Mittellinie. Diese Stellung erscheint auch durchaus gerechtfertigt durch die grosse Ähnlichkeit dieser Elemente, die sich besonders bei Kohlenstoff und Silicium in der als Verkettung und Zusammenlagerung bezeichneten Eigenschaft äussert, und deren Abschwächung beim Titan mit seiner bedeutend tieferen Stellung zusammenhängen mag. Während so der bloss um etwa einen halben Grad rechts von der Mittellinie stehende Kohlenstoff keinen basischen Charakter mehr aufweist, bildet das bereits nach links hinübergerückte Silicium schon eine schwächere Säure und eine noch schwächere das tiefer liegende Titan. — Die übrigen Elemente dieser Gruppe rücken auf den Periodenkreisen dem Basenmaximum immer näher und zeigen auch thatsächlich einen immer stärkeren basischen Charakter. Während Zirkon noch amphigen ist, bilden Cer und Thor bereits basische Erden. Cer tritt inmitten der es umgebenden dreiwertigen Elemente selbst auch dreiwertig auf. Seine grosse Affinität zum Sauerstoff, die es seiner Stellung nach besitzen sollte, zeigt sich darin, dass sich abgesprengte Splitter von selbst entzünden. Ob das mit grossem Glanze verbrennende, stets vierwertig auftretende Thor wirklich so hoch zu liegen kommt, ist noch fraglich und hängt davon ab, ob das auf dem 8. Periodenkreise befindliche Erbium einheitlicher Natur ist und als Element berücksichtigt werden muss.

Von den auf den unteren Periodenkreisen liegenden Nebengliedern der 4. Familie, *Ge*, *Sn* und *Pb*, befindet sich das in seinen vierwertigen Verbindungen dem Silicium und Titan sehr ähnliche Germanium in unmittelbarer Nachbarschaft des Titan. In seinen zweiwertigen Verbindungen schliesst es sich aber, im Zusammenhang mit seiner Stellung auf einem unteren Kreise, direkt an die Metalle, und zwar speciell an das mit ihm in gleicher Tiefe liegende Zinn an, von dem es sich fast nur durch seine Flüchtigkeit unterscheidet. Diese Flüchtigkeit, sowie sein Verhalten vor dem Lötrohr, wo es zu einer glänzenden Kugel schmilzt und beim Herabfallen in zahllose hüpfende Kügelchen zerfällt,

beweist zugleich seine Ähnlichkeit mit dem Antimon, das sich auf dem 6. Periodenkreise fast an derselben Stelle befindet. Das von der neutralen Linie bereits viel weiter entfernte Zinn erweist sich in seinen zweiwertigen Verbindungen schon als ein echtes Metall, dessen saurer Charakter gegen den basischen in den Hintergrund tritt. Die Verbindungen des Bleies endlich, in denen es vierwertig als Säure auftritt, sind übereinstimmend mit seiner grossen Entfernung von der neutralen Mittellinie sehr unbeständig und gehen leicht in die zweiwertigen basischen Verbindungen über.

Sehr charakteristisch ist die Verschiebung, welche die Glieder der 5. Familie, *N*, *P*, *As*, *Sb* und *Bi*, mit der Änderung ihres chemischen Verhaltens erfahren. Stickstoff befindet sich als fünfwertiges Element in vollkommen normaler Stellung. Ob die in der Figur angegebene Lage des Phosphors, welche auf stärker saure Eigenschaften hindeutet, richtig ist, oder ob hier eine kleine Verschiebung vorgenommen werden muss, mag von kompetenter Seite entschieden werden. Das bedeutend schwächere Arsen ist aber bereits tief nach unten gerückt. Antimon jedoch mit seinem schon ziemlich deutlich hervortretenden basischen und metallischen Charakter, seiner im Verhältnis zum $AsH_3$ noch zersetzlicher Wasserstoffverbindung, seinem vierwertigen, nicht flüchtigen $SbO_2$ und seinem ziemlich beständigen Oxychlorid ist über die neutrale Linie hinaus in den unteren Periodenkreis geraten. Wismut schliesslich entspricht in seinem übewiegend basischen Charakter, seiner blossen Drei- und sogar Zweiwertigkeit, seinem Unvermögen, eine Wasserstoffverbindung bilden zu können, in vorzüglicher Weise seiner Stellung auf dem 9. Periodenkreise. Die Nebenglieder dieser Familie *Vd*, *Nb* und *Ta*, zeigen neben ihrem sauren Charakter deutlich das Hervortreten der metallischen Eigenschaften, das nach ihrer Stellung auf den unteren Periodenkreisen zu erwarten ist. Dass Niob und Tantal stärker saure Eigenschaften als Vanadin besitzen, lässt sich aus ihrer Lage erklären. Niob gleicht durch die geringe Tiefe seiner Stellung seine geringe Entfernung von der Mittellinie, Tantal durch die bedeutende Entfernung von derselben seine tiefe Stellung aus. Vielleicht ist der Radius des des 9. Kreises noch grösser anzunehmen. Der schwächer saure Charakter des Vanadins hängt jedenfalls mit seiner Mittelstellung in Bezug auf Aktivität und sauren Charakter zusammen.

Neodym und Praseodym gehören nach ihrem ausgesprochenen basischen Charakter und ihrer entschiedenen Dreiwertigkeit, die nur in der Verbindung $Di_2O_5$ eine Änderung erleidet, wahrscheinlich über-

haupt nicht in diese Familie und lassen sich ungezwungen auf dem 7. Kreise unterhalb des Cer einreihen.

Die Hauptglieder der 6. Familie, *O*, *S*, *Se* und *Te*, führen auf den oberen Periodenkreisen eine Hin- und Herbewegung um den in Normalstellung und im Säuremaximum befindlichen Sauerstoff aus. Diese Bewegung veranschaulicht recht gut die Affinitätsverhältnisse der vier Elemente. Während sich der tiefer liegende Schwefel als schwächer saures Element mit Sauerstoff leicht verbindet, und diese Verbindungen sehr beständig sind, oxydieren sich die einen geringeren Periodenwinkel aufweisenden Elemente Selen und Tellur schon schwieriger. Auch zerfällt die wässerige $H_2SeO_3$ an der Luft, statt sich höher zu oxydieren, unter Abscheidung von Selen, die $H_2TeO_3$ schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von $TeO_2$. Im grossen und ganzen ändert sich aber der entschieden saure Charakter dieser vier Elemente, entsprechend ihrer geringen Verschiebung auf den Periodenkreisen, nur wenig.

Die Nebenglieder *Cr*, *Mo* und *Wo* stimmen hinschtlich des Unterschiedes in ihrem sauren Charakter vollständig mit ihren Nachbarn aus der 5. Familie überein. Auch hier bildet das erste Glied die schwächste Säure dieser Gruppe, während die beiden anderen, entsprechend ihrer Stellung, bedeutend stärker saure Eigenschaften aufweisen. Dies gilt insbesondere von dem durch seine grosse Entfernung von der Mittellinie ausgezeichneten Wolfram.

Von dem hauptsächlich vier- und sechswertig auftretenden Uran gilt wahrscheinlich dasselbe, wie von den beiden Didymen: Seine bedeutend stärker hervortretenden basischen Eigenschaften weisen ihm einen Platz auf einem oberen Periodenkreise an, was um so plausibler erscheint, als diese Stellung einen gewissen Abschluss bildet, der dem wahrscheinlichen Endgliede der Elementenreihe entspricht.

Die Hauptglieder der 7. Familie, *F*, *Cl*, *Br* und *J*, zeigen durch ihre Verschiebung recht charakteristisch die Abnahme ihrer Affinität zum Wasserstoff und den Metallen und die Zunahme ihrer Affinität zum Sauerstoff. Mit dem Säuremaximum des Sauerstoffs tritt die Aktivitätsgrösse der Halogene in Konkurrenz, und es ist möglich, dass Fluor durch seine ausserordentlich grosse Aktivität denselben Säuregrad erreicht, wie der Sauerstoff und infolgedessen keine Verbindung mit demselben einzugehen vermag. Die Verbindungen $JBr$, $JCl_3$ und $JF_5$, in denen das Jod, entsprechend seiner relativ schwächsten Aktivität unter den Halogenen, die Rolle einer Base spielt, sind insofern sehr bemerkenswert, als sie zeigen, wie mit der Differenz des Periodenwinkels die Wertigkeit des

tieferstehenden Gliedes zunimmt. Die Überholung des Tellurs durch Jod lässt ferner unwillkürlich den Gedanken aufkommen, dass mit diesen zwei Gliedern, die ganz allein auf der rechten Seite des Periodenkreises stehen, die Reihe der oberen Säureglieder überhaupt beendet ist, dass wir daher auf den nächstfolgenden oberen Kreisen überhaupt keine Vertreter der 6. und 7. Familie mehr zu erwarten haben. Nachdem auch die Glieder der 4. und 5. Familie in die unteren Kreise gerückt sind, sollte daher die rechte Seite der folgenden oberen Kreise leer bleiben. Nach der vorliegenden Darstellung wären daher die Elemente Samarium 150, Gadolinium 154·9 und Terbium 138·8 entweder mit anderen Atomgewichten anzunehmen oder als nicht einheitlich aufzufassen.

Der einzige bekannte Vertreter der 7. Familie auf den unteren Periodenkreisen, das Mangan, besitzt in Übereinstimmung mit seiner Stellung unterhalb des Säuremaximums nur schwach saure Eigenschaften und stimmt in vieler Hinsicht mit dem sehr nahe hinter ihm stehenden Eisen überein.

Bei den Vertretern der 8. Familie: *Fe, Ni, Co*; *Ru, Rh, Pd*; *Os, Ir, Pt*, zeigt sich in der Regel nur das am höchsten stehende und zugleich mit der Maxivalenz begabte Element von ausgesprochen saurem Charakter, während bei den anderen Elementen dieser Familie mit der Abnahme der Wertigkeit ein sehr starkes Zurücktreten der sauren Eigenschaften verbunden ist. Doch scheint auch das Rhodium im Zusammenhange mit der relativ bedeutenden Höhe seiner Stellung Verbindungen zu bilden, die sich von der $H_2RhO_4$ ableiten lassen. Bei *Co* und *Ni* finden wir, ebenso wie bei *J* und *Te*, den Fall, dass bei zwei sehr nahe bei einanderstehenden Elementen das eine von dem anderen in Bezug auf Wertigkeit überholt wird; das Fehlen eines vierten Elementes in den analogen Quadranten des 6. und 9. Periodenkreises kann damit in Zusammenhang gebracht werden.

Was schliesslich die Stellung des Wasserstoffs anbelangt, so wären hier zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Entweder ist dieses Element auf einem Vorperiodenkreise unterzubringen, dessen Umfang von 0 bis 3·96 reicht; oder man beginnt mit dem Wasserstoff sofort die zweite Hälfte eines solchen Kreises. Im ersten Falle käme dieses Element in die 1. Familie mit einem Periodenwinkel von etwa 91°, welcher Stellung wohl eine ziemlich bedeutende, an die des Kaliums heranreichende Aktivität, aber ein nur schwach entwickelter basischer Charakter entsprechen würde, was mit den Eigenschaften des Wasserstoffs ganz gut übereinzustimmen scheint. Im zweiten Falle würden die beiden Grössen,

insbesondere der basische Charakter, bedeutend kleinere Werte annehmen und so vielleicht den thatsächlichen Verhältnissen noch besser entsprechen.

Diese kurze Übersicht zeigt in befriedigender Weise, dass die hier durchgeführte Einreihung der Elemente einen besseren Einblick in ihre verwandtschaftlichen Verhältnisse zu geben vermag, als dies bei den bisher angegebenen Anordnungen der Fall war. Indem sie einerseits eine Zusammenfassung der einzelnen Systeme von Mendelejeff, Lothar Meyer, Jul. Thomson, Walker, Carey Lea, Crookes etc. darstellt, bietet sie andererseits durch die Einführung der chemischen Aktivität wesentlich neue Gesichtspunkte: Sie begründet in anschaulicher Weise die Änderung der chemischen Eigenschaften bei den einzelnen Gliedern jeder Familie, unter anderem z. B. den Übergang vom sauren zum basischen Charakter bei den Hauptgliedern der 4. und 5. Familie, sie weist dem Wasserstoff, weist den Nebengliedern, z. B. der Gruppe *Cu*, *Ag*, *Au* einen durchaus entsprechenden Platz an, macht die besonderen Eigenschaften einzelner Elemente, z. B. des *Ge*, *Tl* etc. erklärlich, bringt das Vorkommen farbiger Ionen in Zusammenhang mit der Abnahme der chemischen Aktivität und des basischen Charakters, macht es wahrscheinlich, dass einzelne Familien Endglieder besitzen, und zeigt dadurch, welche Plätze in der Mendelejeff'schen Tabelle Hoffnung auf künftige Ausfüllung haben, und welche nicht, etc. Die einzige Willkürlichkeit in dieser Anordnung liegt in der Festsetzung des Fusspunktes der einzelnen Periodenkreise. Wäre es möglich, die entsprechenden, zur Bestimmung des Periodenwinkels erforderlichen Konstanten für die Glieder auch nur einer einzigen Familie zu ermitteln, dann wäre auch diese Willkürlichkeit eliminiert und die Lage aller übrigen Elemente gegeben. Als besonders wertvoll dürfte sich in dieser Beziehung das Studium der 4. Familie erweisen.

Dass eine Anzahl von ohnehin noch unsicheren Elementen in dieser Anordnung keinen Platz findet, und so manche hierhergehörige Thatsache noch immer unerklärlich bleibt, wird wohl nicht sehr befremden. Es ist ja klar, dass Valenz, Aktivität und basisch-saurer Charakter nicht die einzigen Variablen sein werden, welche das chemische Verhalten der Elemente bedingen, dass es vielmehr zur vollständigen Darstellung der chemisch verwandtschaftlichen Verhältnisse wahrscheinlich noch der Einführung einiger weiteren Variablen bedürfen wird. In dieser Beziehung will die vorliegende Studie nur als ein blosser erster Schritt angesehen werden.

---

# Über Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoëffizienten[1].

Von

**G. A. Hulett.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei Fortsetzung meiner Arbeit über: „Der stetige Übergang fest-flüssig"[2]), scheint es wünschenswert, die Ausdehnung beim Schmelzen von einigen wohldefinierten Stoffen unter verschiedenen Drucken experimentell zu bestimmen. Obwohl die Untersuchung gegenwärtig unterbrochen ist, erscheint es passend, die bei der Kalibrierung einer Glasröhre benutzte Methode zu beschreiben, da dieselbe einige Vorteile vor der gebräuchlichen Methode bietet, und ferner einige Kompressibilitätskoëffizienten mitzuteilen.

Ich möchte auch bei dieser Gelegenheit Herrn Professor Ostwald meinen Dank ausdrücken für sein Wohlwollen und Interesse an meiner Arbeit und für die Erlaubnis zum Gebrauch von Apparaten und Gegenständen des physikalisch-chemischen Instituts zu Leipzig.

### Kalibrierung einer Glasröhre.

Die gewöhnliche Methode der Kalibrierung der Skaleneinteilung einer Glasröhre besteht in der Bewegung eines Quecksilberfadens der Röhre entlang und in der Ablesung beider Enden in jeder Lage. Diese Ablesungen ergeben mit Hilfe der kleinsten Quadrate die Korrektionen an verschiedenen Punkten der Skala. Die Berechnung ist ausserordentlich mühsam, obgleich Kopp[3]) dieselbe durch eine Annäherungsformel vereinfacht hat. Für jede Lage des Fadens sind zwei Ablesungen notwendig, und um sicher zu sein, dass während der Beobachtungen kein „Kriechen" des Quecksilbers stattgefunden hat, müssen dieselben einigemal wiederholt werden.

---

[1]) Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. **28**, 629 (1899).

[3]) Lieb. Ann. **93**, 125.

Die hier benutzte Methode ist direkt und im Prinzip einfach. Die Glasröhre wird mit Quecksilber bis zum Nullpunkt der Skala gefüllt, und das Quecksilber wird in bestimmter Lage gehalten durch Verschliessen des unteren Endes der Röhre. Mit Hilfe einer dünnen Kapillarpipette werden nacheinander gleiche Volume Quecksilber entnommen, und nach jeder Entnahme wird der Stand des Meniskus abgelesen. Die Zahl der Ablesungen und der Gesamtbetrag des herausgenommenen Quecksilbers geben alle für die Bestimmung der Korrektionen nötigen Daten, und zwar in viel kleineren Intervallen als nach der gewöhnlichen Methode.

Eine Glasröhre *de* (Fig. 1) von 150 cm Länge, 5·7 mm äusserem und 1·1 mm innerem Durchmesser wurde angewendet für die Versuche über Kompressibilität. Eine Skala *gh* wurde an derselben (mit Hilfe

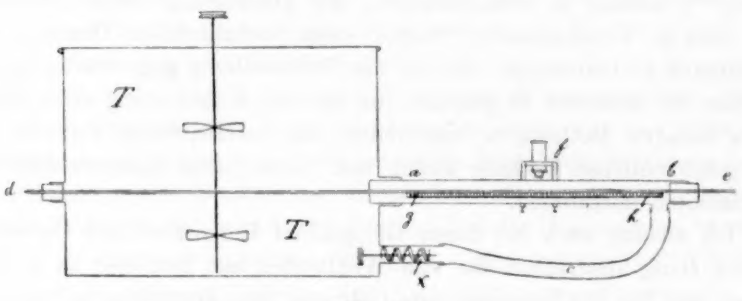



Fig. 1.

von Gummibändern und Wachs) ungefähr 20 cm von einem Ende befestigt. Die Röhre wurde gereinigt, sorgfältig getrocknet, und beide Enden wurden ausgezogen und zugeschmolzen. Diese Röhre wurde in einen Thermostat *TT* gebracht.

Der mit Skala versehene Teil befand sich in der seitlichen Glasröhre *ab*; mit Hilfe einer Spiralschraube *x* wurde Wasser schnell aus dem Bade durch die Röhre *ab* und zurück zu dem Bade durch *C* gesogen, wodurch die ganze Röhre nicht nur auf einer um weniger als 0·04° schwankenden Temperatur gehalten, sondern auch eine sehr geeignete Befestigung zur Beobachtung der Skala durch das verstellbare Teleskop *f* geschaffen wurde. (Dieser Thermostat ist zum Kalibrieren nicht erforderlich. Man kann die Röhre auf einen langen Tisch legen, ist jedoch dann der Veränderlichkeit der Zimmertemperatur ausgesetzt.) Ein Ende der geschlossenen Glasröhre wird nun geöffnet, mit Hilfe einer Sprengelschen Quecksilberpumpe evakuiert und mit trockenem reinen Quecksilber

gefüllt. Die Kapillarpipette wird aus einem Stück einer gewöhnlichen, ziemlich dickwandigen Glasröhre hergestellt. Zu dem Zwecke werden zwei bis drei kleine Kugeln einige Millimeter entfernt und nach dem einen Ende geblasen, dann wird das Glasrohr an der anderen Seite der Kugeln erwärmt, zusammenfallen gelassen und zu einer dünnen Kapillare von etwa 0·25 mm äusserem Durchmesser und 75 cm Länge ausgezogen.

Die Marke *a* (Fig. 2) ist mit Hilfe eines kleinen Glasringes hergestellt, welcher aus einem Stück einer ausgezogenen Röhre geschnitten ist, das gerade über die Kapillare passt. Ein sehr kleines Stück Wachs, welches an dem Ende nächst der Kugel durch einen heissen Glasstab zum Schmelzen gebracht wird, hält nach dem Abkühlen den Ring in seiner Lage. Diese Marke ist äusserst scharf. Ein anderer Ring ist auf die Kapillare bei *b*, einige Millimeter von der Spitze entfernt, befestigt. Diese passt gut in die Öffnung der Röhre, welche kalibriert werden soll, und bildet eine Führung für die Spitze der Pipette, so dass dieselbe nicht zwischen das Glas und das Quecksilber gelangen kann. Bei *c* ist ein langer biegsamer Gummischlauch mit Mundstück befestigt. An der Glasröhre ist bei *e* (Fig. 1) ein Tisch angebracht zur Stützung der Pipette, so dass dieselbe leicht und sicher vor- und rückwärts bewegt werden kann.



Fig. 2.

An oder nahe der ersten Marke auf der Skala wird die Spitze der Pipette in das Quecksilber einige Millimeter tief eingeführt, und durch Saugen an der Glasröhre *g* (Fig. 2) wird ein Quecksilberfaden bis zur Marke *a* aufgenommen. Dann wird die Spitze der Pipette vom Quecksilber entfernt und die Ablesung gemacht. Nun wird der Faden einige Zentimeter in der Pipette höher gesaugt, die Spitze der Pipette wiederum in das Quecksilber eingeführt, ein anderer Faden entfernt u. s. w.; leichtes Klopfen an der Röhre *ab* (Fig. 1) erleichtert alle diese Operationen. Die Reibung in der Kapillare ist gerade hinreichend, um eine ruhige Bewegung des Quecksilberfadens zu bewirken, so dass man ihn unschwer an der Marke *a* einstellen kann. Die Beobachtung ist mit einem guten Glase innerhalb eines Zehntel eines Teilstriches genau. (Ein Teilstrich beträgt 0·47 mm.) Da das Quecksilber sich in der Kugel

ansammelt, und die Zahl der entnommenen Quecksilberfäden gleich der um eins verminderten Anzahl der Ablesungen ist, wird die Kalibrierung der Pipette zu gleicher Zeit ausgeführt. Das Quecksilber muss für diese Zwecke ganz rein und trocken sein. Das Quecksilber „benetzt“ die Wand beim Eintreten in die durch eine Sprengelsche Pumpe evakuierte Röhre, und man bekommt dann das exakte Volum bei bekannter Temperatur, da mit einem Thermostat von der oben beschriebenen Beschaffenheit die Temperatur bis auf 0·04° konstant gehalten werden kann.

Eine Kurve für die Korrektionen wird erhalten, wenn man die Skalenablesungen als Abscissen aufträgt; es ist gleichgültig, welchen Teilstrich der Skala man als Ausgangspunkt der Kurve benutzt. Bei der ersten Kalibrierung der Kompressionsröhre betrug der äussere Durchmesser der Pipette 0·25 mm und an der Marke *a* 0·30 mm, ihre Länge von der Spitze bis zur Marke *a* 236 mm, die Gesamtlänge 800 mm. Ihr Volum entsprach bei 16·7° 0·0618 g Quecksilber = 0·004558 ccm. 80 Pipettenfüllungen wurden aus der oben beschriebenen Röhre entnommen. Die Skala hatte 720 Teilstriche. Die aufgezeichneten Ergebnisse zeigen regelmässige Zunahme der Weite der Röhre bis auf eine Stelle, an welcher dieselbe gleichförmig war. Nach dem Kalibrieren wurde ein Quecksilberfaden in die Röhre gebracht und an einigen Lagen beobachtet. Für eine gegebene Lage war es notwendig, jedes Ende einigemal abzulesen. Dann wurden die Mittel dieser Beobachtungen genommen:

| Ablesungen des linken Endes | Korr. | Ablesungen des rechten Endes | Korr. | Unkorr. Länge des Fadens | Korr. Länge des Fadens |
|---|---|---|---|---|---|
| 544·3 | + 0·30 | 3·9 | — | 540·4 | 540·7 |
| 544·7 | + 0·30 | 4·4 | + 0·02 | 540·3 | 540·6 |
| 576·0 | + 0·11 | 35·4 | + 0·22 | 540·7 | 540·6 |
| 602·5 | — 0·04 | 61·4 | + 0·30 | 541·1 | 540·75 |
| 623·1 | — 0·15 | 81·85 | + 0·35 | 541·25 | 540·7 |
| 625·4 | — 0·16 | 84·3 | + 0·37 | 541·10 | 540·6 |
| 647·8 | — 0·18 | 106·6 | + 0·42 | 541·20 | 540·6 |
| 683·2 | — 0·22 | 141·8 | + 0·52 | 541·40 | 540·7 |
| 707·5 | — 0·13 | 166·0 | + 0·60 | 541·50 | 540·73 |
| | | | | | 540·65 |

Ein Teilstrich beträgt 0·474 mm, so dass die Fehler des Mittels weniger als $^1/_{20}$ mm ist.

Auch eine Röhre mit einem inneren Durchmesser von nur 0·50 mm wurde wie die obige kalibriert, aber mit kleinen Öffnungen arbeitet es sich viel schwieriger.

### Einige Kompressibilitätskoëffizienten.

Die vorläufigen Arbeiten mit dem oben beschriebenen Apparat ergaben Daten für die Kompressibilität von Wasser und *p*-Toluidin, bezogen auf Quecksilber, und die absolute Kompressibilität dieser Stoffe mit Zugrundelegung von Amagats Bestimmung der absoluten Kompressibilität des Quecksilbers, welche er zu $39 \cdot 10^{-7}$ angiebt[1]). Bei diesen Versuchen wurde ungefähr 1 ccm des Stoffes gebraucht. Die Länge der Röhre ermöglichte eine schnelle Abgabe der durch Kompression erzeugten Wärme. Dies ging in der That aus den Versuchen hervor; denn wenn der Druck um 100 Atmosphären erhöht oder erniedrigt wurde, nahm das Volum fast sogleich einen konstanten Wert an. Die Beobachtungen wurden sowohl bei ansteigenden wie abnehmenden Drucken gemacht. Die Röhre *de* der Fig. 1 wurde bis zu einer geeigneten Marke der Skala mit Quecksilber gefüllt, das Ende *d* verschlossen, der übrige Teil der Röhre mit Wasser gefüllt und dann mit einer Cailletetschen Kompressionspumpe in der (diese Zeitschr. **28**, 635) beschriebenen Weise in Verbindung gesetzt. Die Menge des Quecksilbers betrug 13·1320 g.

| Druck in Atmosphären | Ablesungen korrigiert | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 0 | 523·0 | |
| | | 1·7 |
| 100 | 521·3 | |
| | | 1·7 |
| 200 | 519·6 | |
| | | 1·6 |
| 300 | 518·0 | |
| 300 | 518·0 | |
| | | 1·65 |
| 200 | 519·65 | |
| | | 1·70 |
| 100 | 521·35 | |
| | | 1·65 |
| 0 | 523·00 | |

100 Atmosphären = 1·67 Teilstriche.

Die Temperatur des Thermostaten betrug 10·9°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 13·132 g Quecksilber | entsprechen bei | 10·9° | 967·8 cmm |
| 1·67 Teilstriche | „ | „ 10·9° | 0·755 „ |

1000 cmm zeigen bei 10·9° eine Abnahme von 0·78 cmm für 100 Atmosphären bei der Kompression in der oben beschriebenen Glasröhre. Dies ist die scheinbare Abnahme, und legt man nach Amagats Zahlen den absoluten Kompressibilitätskoëffizienten des Quecksilbers als 0·0000039 zu Grunde, so ergiebt sich die kubische Ausdehnung einer Glasröhre für einen inneren Druck von 100 Atmosphären zu 0·39 cmm für 1 ccm.

[1]) Journ. d. Phys. (2) **8**, 197.

Eine andere Beobachtungsreihe bei 50·5° ergab:

| Druck in Atmosphären | Ablesungen korrigiert | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 0 | 536·10 | |
| 100 | 534·40 | 1·7 |
| 200 | 532·70 | 1·7 |
| 300 | 531·00 | 1·7 |
| 300 | 531·00 | |
| 200 | 532·80 | 1·8 |
| 100 | 534·50 | 1·7 |
| 0 | 536·1 | 1·6 |

100 Atmosphären = 1·70 Teilstriche.

13·132 g Quecksilber nehmen bei 50° den Raum von 974·8 cmm ein
1·70 Teilstriche „ „ 50° „ „ „ 0·77 „ „

Daher zeigten 1000 cmm Quecksilber eine scheinbare Kompression von 0·79 cmm.

Amagat bestimmte die Kompressibilität des Quecksilbers nur bei niederer Temperatur, aber Tait, Reise des Challenger, IV. Teil 19, fand, dass kein Unterschied in der Kompressibilität des Quecksilbers bei 100° und 15° besteht.

Wenn wir Amagats Zahl als bei 50° gültig ansehen, ergiebt sich die kubische Ausdehnung des Glases bei 50° zu 0·40 cmm für 1 ccm und einen inneren Druck von 100 Atmosphären. Tait hat auch eine Formel zur Berechnung der Ausdehnung von Glasröhren infolge inneren Druckes angegeben:

$$\frac{PR_0}{R_1+R_0}\left(\frac{1}{k}+\frac{R_1^2}{R_0^2}\cdot\frac{1}{n}\right).$$

Hierbei ist:

$P$ der Druck,
$R_0$, $R_1$ der innere und äussere Radius respektive,
$\frac{1}{k}$ die Kompressibilität des Glases,
$n$ die Festigkeit des Glases.

Wir haben: $P = 100$ Atmosphären,
$R_0 = 0{\cdot}055$ cm,
$R_1 = 0{\cdot}285$ cm.

Die Festigkeit des Glases wird angegeben zu 2·35 bis $2{\cdot}40 \times 10^{11}$ Dynen für 1 qcm. Amagat giebt, l. c., die Kompressibilität des Flintglases zu $2{\cdot}405 . 10^{-6}$ an. Beim Einsetzen dieser Zahlen in die Formel ergiebt sich die Ausdehnung von 1000 cmm für 100 Atmosphären zu 0·457 cmm. Ausserdem kommt hinzu, dass eine Glasröhre nicht voll-

kommen cylindrisch und gleichförmig in Bezug auf die Weite ist, und dass die benutzten Durchmesser die arithmetischen Mittel waren.

Die oben gefundene Zahl war 0·40, was vielleicht in Betracht der angewendeten Daten eine gute Übereinstimmung ist.

Dieselbe Röhre wurde am kapillaren Ende geöffnet, 0·820 g (gewöhnliches, destilliertes, mit Luft gesättigtes) Wasser hineingesogen und die Röhre wieder zugeschmolzen. Die Temperatur im Thermostat betrug 9·25°. Das Mittel der Beobachtungen von 1 bis 300 Atmosphären gab eine Abnahme von 8·9 ± 0·1 Teilstrichen für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 820·2 cmm Wasser ergeben eine scheinbare Abnahme von | 4·04 | cmm | für | 100 | Atm. |
| 1000 „ „ „ „ „ „ „ | 4·93 | „ | „ | 100 | „ |
| Die Ausdehnung der Röhre beträgt, wie oben ermittelt | 0·40 | „ | „ | 100 | „ |
| die absolute Abnahme von 1 ccm daher | 4·53 | „ | „ | 100 | „ |

Daher beträgt die absolute Abnahme eines Kubikzentimeters Wasser für 100 Atmosphären bei 9·2° 4·54 cmm. Mit steigendem Druck wurde keine Änderung der Kompressibilität beobachtet. Die Beobachtungen geschahen mit steigendem und fallendem Druck von 50 zu 50 Atmosphären. Ein langsames Nachsinken konnte nicht beobachtet werden.

Bei 17° zeigten 0·820 g oder

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 821 cmm Wasser eine Abnahme von 8·8 Teilstrichen = | 3·98 | cmm | für | 100 | Atm. |
| daher zeigen 1000 cmm eine Abnahme von | 4·86 | „ | „ | 100 | „ |
| Ausdehnung der Glasröhre | 0·40 | „ | „ | 100 | „ |
| die absolute Abnahme von 1 ccm Wasser bei 17° beträgt | 4·46 | „ | „ | 100 | „ |

Bei 50° zeigen 0·820 g oder

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 829·3 cmm Wasser eine Abnahme von 8·4 Teilstrichen = | 3·806 | cmm | für | 100 | Atm. |
| 1000 „ „ „ „ „ | 4·59 | „ | „ | 100 | „ |
| Ausdehnung der Glasröhre | 0·40 | „ | „ | 100 | „ |
| die absolute Abnahme von 1 ccm Wasser bei 50° beträgt | 4·19 | „ | „ | 100 | „ |

Die Kompressibilität des Wassers beträgt daher nach obigem:

bei 9° = 0·0000453
„ 17 = 0·0000446
„ 50 = 0·0000419

Das Wasser war mit Luft gesättigt, was, wie Amagat angiebt, bedeutenden Einfluss auf die Kompressibilität des Wassers hat. Amagat[1]) findet die Kompressibilität bei 17·6° zu $42{\cdot}9.10^{-6}$.

Diese Konstante ist noch vielmals unter verschiedenen Bedingungen bestimmt worden, die den hier benutzten Temperaturen entsprechenden Bestimmungen sind:

[1]) Compt. rend. **73**, 143.

| | | | Kompressibilität $10^6$ |
|---|---|---|---|
| *Röntgen* und *Schneider* | | bei 9° | 48·1 |
| *Dupré* und *Page* | | 9 | 47·74 |
| *Tait* | | 10 | 44·2 |
| *Pagliani* *Vicentini* | interpoliert | 10 | 48·5 |
| *Röntgen und Schneider* | | 18 | 46·8 |
| *Drecker* | | 17 | 44·4 |
| *Schumann* | | 17 | 45·84 |
| *Amagat* | | 17·9 | 42·9 |
| *Pagliani* *Vicentini* | interpoliert | 17 | 46·77 |
| | | 50° | 41·7 |

Bei den Versuchen mit *p*-Toluidin (Schmelzpunkt 43·7°) wurden 0·885 cmm in die obige Röhre zum Quecksilber eingeschlossen, der Druck wurde auf 150 Atmosphären gesteigert, und die Ablesungen wurden von 25 zu 25 Atmosphären gemacht. Die scheinbare Abnahme betrug für dieses Intervall 1·225 cmm $\pm$ 0·005, so dass für 1000 cmm flüssiges *p*-Toluidin bei 45° die scheinbare Abnahme 5·52 cmm beträgt.

Mit Berücksichtigung der Ausdehnung der Glasröhre (0·40 cmm) ergiebt sich die Kompressibilität von *p*-Toluidin bei 45° zu $51{\cdot}2 . 10^{-6}$.

# Referate.

24. **Über Pseudoammoniumbasen** von A. Hantzsch und M. Kalb (**32**, 3109—32. 1899). Analog den Pseudosäuren existieren zahlreiche Pseudobasen, welche ganz ähnliche Isomeriebeziehungen wie jene zeigen, und deren Charakterisierung im allgemeinen mit entsprechenden Mitteln wie im Falle der Pseudosäuren möglich ist. Zur Gruppe der Pseudoammoniumbasen werden speziell solche Stoffe gehören, über deren Konstitution die Annahme ringförmiger, resp. doppelter Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff besteht. Nach den Verfassern werden die Verhältnisse dargestellt durch die Symbole:

$$(C \vdots \overset{V}{N}\cdot + OH') \rightarrow HOC\overset{III}{N}.$$

Dem Ref. erscheint es angemessener, die Isomeriebeziehungen durch das vollständigere Schema:

$$HOCN \geq xCN\cdot + xOH' + (1-x)CN.OH$$

auszudrücken.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Gleichgewichtszustand nach einer Störung wieder herstellt, ist für die einzelnen Systeme sehr verschieden. In einigen Fällen kann der Verlauf zeitlich verfolgt werden durch Leitfähigkeitsbestimmungen, in anderen Fällen kann die Natur solcher Stoffe daran erkannt werden, dass praktisch neutrale Stoffe (wenn die Konzentration der auf der rechten Seite der zweiten Gleichung stehenden Stoffe so klein ist, dass sie sich dem Nachweis entziehen) Säuren neutralisieren oder (wenn die rechts stehenden Stoffe vorherrschen) Basen verbrauchen unter Bildung eines indifferenten Stoffes. Wegen der zur Erkennung dienenden chemischen Reaktionen wird auf das Original verwiesen, es soll nur hervorgehoben werden, dass dieselben sich darauf gründen, dass solche Vorgänge, wie die Salzbildung, welche sich zwischen Ionen abspielen, dann ausbleiben, wenn dieser Zustand nicht besteht. Zu erwähnen ist ferner, dass die Umwandlung der echten in die Pseudobase, sowie die ganz entsprechende des Cyanids durch Hydroxylionen beschleunigt wird, sowie dass die in Umwandlung begriffene Form besonders reaktionsfähig ist. Hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung von Pseudoammoniumbasen sind alle Abstufungen möglich. Die Alkylpyridiniumhydrate sind am stabilsten, Alkylchinolinium- und Isochinoliniumhydrate zeigen langsame Umwandlung, während Alkylacridiniumhydrate meist rasch Pseudoammoniumbasen bilden.

An dem eingehender untersuchten Methylphenylacridiniumhydrat, welches sich in Methylphenylhydroacridol umlagert, wird gezeigt, dass die Base ebenso weitgehend dissociiert ist, wie Alkalihydroxyde. Ferner wird angegeben, dass das Ammoniumcyanid stark ionisiert ist; das nicht leitende Pseudocyanid, wie auch die entsprechende Base fallen nach Massgabe der Entstehung aus den Isomeren als schwer lösliche Niederschläge aus.

Die Beobachtungen am Cotarnin sind noch nicht in einfacher Weise zu deuten, dagegen sprechen die starke Abnahme der Affinitätsgrössen, grosse Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit, sowie die chemische Beobachtung für die Annahme einer Pseudoform. *W. Böttger.*

---

25. **Normale Diazoverbindungen als Pseudodiazoniumverbindungen** von A. Hantzsch (Ber. **32,** 3132—36. 1899). Im Sinne der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Auffassung über die Umwandlungserscheinungen bei gewissen Ammoniumverbindungen sind die vielfach erörterten Isomeriebeziehungen der Diazoderivate leicht zu übersehen. Die Isomerisation erfolgt hier so schnell, dass dieselbe nicht beobachtet werden kann. Aus dem Schema:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5N & \geq x\,C_6H_5.N & + x\,OH' + (1-x) & C_6H_5.N.OH \\ \| & ||| & & ||| \\ HO.N & N & & N \\ \text{normale, Syn- oder Pseudo-diazoverbindungen} & & & \text{Diazoniumhydrat} \end{array}$$

erkennt man, dass Vermehrung der Konzentration des $OH'$-Ions für einen gegebenen Gleichgewichtszustand eine Veränderung des Systems nach der Seite der normalen Diazoverbindungen bewirkt, umgekehrt führt die Verminderung der $OH'$-Ionenkonzentration durch $H'$-Ions zu Derivaten des Diazoniumhydrats. Speziell über die Syndiazoverbindungen ist zur Vervollständigung zu erwähnen, dass sie sich wie schwache Säuren verhalten (was durch das Schema nicht zum Ausdruck kommt), und dass sie stereoisomere Iso- oder Antidiazoverbindungen bilden können.

Gegenüber einer Bemerkung von Bamberger (Ber. **32,** 2043) über seine Beteiligung an der Aufklärung dieser Verhältnisse giebt der Verfasser einige diesbezügliche Berichtigungen. *W. Böttger.*

---

26. **Über Nitroaceton** von Ad. Lucas (Ber. **32,** 3179—82. 1899.) Im Anschlusse an eine frühere Mitteilung giebt der Verfasser die Bedingungen für die Entstehung dieses Stoffes an. Aus dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Lackmus, sowie aus den Leitfähigkeitsmessungen, welche $K = 0{\cdot}001026$ bei 25° ergeben, folgt, dass sich das echte Nitroaceton (Pseudosäure) unter diesen Bedingungen zu bemerklichem Betrage in das Isonitroaceton (echte Säure) umlagert. *W. Böttger.*

---

27. **Über abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen** von Gottfried Fenner und Julius Tafel (Ber. **23,** 3220—28. 1899). Ausser dem bekannten Piperidinchloraurat existiert noch ein anderes, von den Verfassern als abnorm bezeichnetes, welches die Zusammensetzung $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$ hat. Es entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten, oder aus dem normalen Salz in alkoholischer Lösung, wenn Piperidinchlorid, resp. die entsprechende Menge Salzsäure hinzugebracht wird. Umgekehrt giebt das abnorme Salz beim Übergiessen mit Wasser das normale. Von mehreren anderen Basen sind entsprechende Salze gewonnen worden. Der Schmelzpunkt des normalen Salzes ist meist höher; beim Isopropylaminchloraurat dagegen niedriger.

*W. Böttger.*

---

**28. Zur Theorie der Entwickelung des latenten Bildes,** von M. Andresen (Eders Jahrb. d. Photogr. 140—147. 1899). Die Abhandlung enthält eine sehr dankenswerte Zusammenstellung über die bisher bekannten Beziehungen zwischen Konstitution der organischen Entwickler und ihrem Entwickelungsvermögen.

Ferner bestimmt Verf. experimentell das stöchiometrische Verhältnis zwischen Entwicklersubstanz und reduziertem Bromsilber. Das Bromsilber wurde unter Bedingungen reduziert, welche denen bei der Entwickelung möglichst ähnlich waren. Es ergab sich, dass Brenzkatechin pro Mol. ca. 1·9 Mol. Bromsilber reduziert, Hydrochinon 4, Orthoamidophenol 0·7, Paraamidophenol 3·8, bei Abwesenheit von Natriumsulfit aber nur 1, Methylorthoamidophenol 2·4.

Die Thatsache, dass die Reduktion bei Abwesenheit von Sulfit anders verläuft, als bei Anwesenheit, wurde vom Verf. weiter verfolgt, und es gelang ihm, beim Reduzieren mit Hydrochinon die Entstehung einer Chinonsulfosäure nachzuweisen. Das Sulfit scheint also bei der Entwickelung chemischer beteiligt zu sein.

*R. Luther.*

---

**29. Die Bildung von Salzen mit Entwicklerfähigkeit aus Aminen und Phenolen** von A. und L. Lumière und A. Seyewetz (Eders Jahrb. der Photogr. 306—313. 1899). Es wurden die Entwicklereigenschaften von Additionsprodukten der aromatischen Amine mit Phenolen untersucht. Es stellte sich heraus, dass nur den Verbindungen von entwickelnden Diaminen mit beliebigen Phenolen die Eigenschaft zukommt, auch ohne Zusatz von Alkali oder Sulfit das latente Bild wenn auch schwach zu entwickeln. Bei Gegenwart von Alkali oder Sulfit verhalten sich die Additionsprodukte wie Gemenge der beiden Komponenten.

Phenylhydrazin — welches für sich auch ohne Alkali entwickelt — giebt mit Hydrochinon ein Additionsprodukt, welches diese Eigenschaft nicht mehr besitzt.

*R. Luther.*

---

**30. Über die Verwendung der Amine als Ersatzmittel für die Alkalien in alkalischen Entwicklern** von A. und L. Lumière und A. Seyewetz (Eders Jahrb. der Photogr. 367—372. 1899). Verf. finden zu ihrer Überraschung, dass aliphatische Amine als Ersatz von Alkalihydroxyd, resp. Carbonat sich vollständig anders verhalten wie Ammoniak. Nach den Messungen von Bredig (Diese Zeitschrift **13,** 285) über die Affinitätsgrössen der Amine liess sich dies Ergebnis voraussehen. In groben Zügen scheint sogar die Steigerung des Entwickelungsvermögen mit der Affinitätskonstante des zugesetzten Amins parallel zu gehen, doch stört offenbar die Bildung von komplexen Silberaminen und die dadurch bedingte Schleierbildung die einfache Beziehung. *R. Luther.*

---

**31. Über das Verhalten der Hydrazine zu dem photographischen Lichtbilde** von Emil Votocek (Eders Jahrb. der Photogr. 98—101. 1899). Verfasser findet, dass sämtlichen Substitutionsprodukten des Hydrazins Entwicklereigenschaften zukommen. Auch Hydrazobenzol und die aliphatischen Substitutionsprodukte (Semicarbazid und Amidoguanidin) entwickeln das latente Bild. Einführung saurer Gruppen (z. B. der Sulfogruppe) hemmt das Entwickelungsvermögen nicht. Die Hydrazine scheinen bei der Oxydation z. Tl. in die betr. Kohlenwasserstoffe überzugehen. *R. Luther.*

---

**32. Die Geschwindigkeit der Entwickelung** von A. Frh. v. Hübl (Eders Jahrb. der Photogr. 183—88. 1899). Es werden die Umstände besprochen, welche ceteris paribus für die Entwickelungsdauer, resp. deren Reziprokes — die Entwickelungsgeschwindigkeit — massgebend sind. Da es sich in diesem Fall um einen heterogenen Vorgang handelt, so spielt die Menge des Entwicklers so gut wie keine Rolle, wohl aber die Natur der Entwicklersubstanz, deren Konzentration, die Temperatur und fremde Stoffe.

Die Natur der Entwicklersubstanz hat für die Entwickelungsgeschwindigkeit insofern Bedeutung, als die Geschwindigkeit proportional der individuellen „Stärke" des Entwicklers ist, so dass die relative Stärke durch die Entwickelungsgeschwindigkeit gemessen werden kann. [Das theoretisch richtige Mass für die „Stärke" eines Entwicklers ist wohl sein Reduktionspotential (Bredig, Eders Jahrb. **20**, 1895), welches parallel mit der grösseren oder kleineren Unempfindlichkeit gegen Bromidzusatz geht: je „stärker" der Entwickler, um so unempfindlicher ist er gegen Bromidzusatz.]

Die Stärke alkalischer Entwickler steigt mit wachsendem Alkaligehalt, doch haben äquivalente Mengen von Hydroxyd und Karbonat nicht den gleichen Einfluss auf die „Alkalität" und mithin auf die Entwickelungsgeschwindigkeit: erst 6 Äquivalente Karbonat haben den gleichen Einfluss, wie 1 Äquiv. Hydroxyd. Die „Alkalität" soll proportional der elektrischen Leitfähigkeit sein, und in der That wächst die Entwickelungsgeschwindigkeit proportional der Leitfähigkeit wässeriger Alkalilösungen von gleicher Konzentration, wie sie im Entwickler ist.

Auch für Eisenoxalat ist die Entwickelungsgeschwindigkeit proportional der elektrischen Leitfähigkeit und angenähert proportional der Konzentration.

Die Erhöhung der Temperatur verkürzt stets die Entwickelungsdauer. Für Glycin, Amidol, Hydrochinon wird die Entwickelungsdauer für 10° Temperaturerhöhung auf die Hälfte herabgesetzt (vergl. van't Hoff Vorlesungen I, 225). Der Temperaturkoëffizient der übrigen Entwickler ist leider nicht angegeben. Der verzögernde Einfluss der beim Entwickeln entstehenden Stoffe wird vom Verf. sachgemäss durch ihre „rückwirkende Kraft" erklärt. (Bromammonium soll stärker verzögern als die äquivalente Menge Bromkalium. In der Litteratur liegen indes auch genau entgegengesetzte Angaben vor.)

Der verzögernde Einfluss scheinbar indifferenter Stoffe, wie Glycerin, Zucker, dann Salze organischer Säuren, Borax u. s. w. geht parallel mit der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit alkalischer Lösungen bei Zusatz der obigen Stoffe. Eine 1% Kaliumkarbonatlösung verringert ihre Leitfähigkeit auf die Hälfte, wenn 10% Glycerin oder Zucker zugesetzt werden. Verf. schreibt dies der Entstehung salzähnlicher Verbindung zu.

Ref. sieht in der obigen Arbeit ein höchst erfreuliches Zeichen dafür, dass die moderne Verwandtschaftslehre und die elektrolytische Dissociationstheorie ihren Weg in die reine Praxis der Photographie gefunden haben. Die in der referierten Arbeit in grossen Zügen skizzierten Regelmässigkeiten lassen sich natürlich quantitativ weit schärfer präzisieren, doch darf nicht vergessen werden, dass die Entwickelung keineswegs als einfacher heterogener Vorgang aufzufassen ist, da sich über die eigentliche Reduktion des Bromsilbers noch die Diffusion des Entwicklers in die Gelatine superponiert (siehe Ref. 28.) *R. Luther.*

---

**33. Die Fortpflanzung des Bildes von einer belichteten Schicht auf eine unbelichtete im Abneyversuch** von G. Bredig (Eders Jahrb. f. Photogr. 357—366. 1899). Das sogen. Abneyphänomen besteht bekanntlich darin, dass eine Bromsilbergelatineplatte, welche nach dem Belichten mit Chlorbromsilberkollodium übergossen und dann entwickelt wird, ein Bild in diesem Aufguss entstehen lässt. Verf. diskutiert an der Hand einer sorgfältig zusammengestellten Litteratur die beiden Entstehungsmöglichkeiten dieser Bildübertragung: 1) durch Phosphorescenzwirkung der belichteten Schicht auf die unbelichtete und 2) durch Fortpflanzung der Auslösung aus der einen Schicht in die andere beim Entwickeln. Diese zweite Annahme wird sorgfältig besprochen, wobei nach dem Vorgang von Ostwald die analogen Erscheinungen bei der Auslösung übersättigter Lösungen und überkalteter Schmelzen als Erläuterung dienen. Auf Grund von Versuchen, welche Eder auf Veranlassung des Verf. gemacht hat, kommt Verf. zum Schluss, dass die zweite Annahme die einzig zulässige ist. Die Versuche bestanden darin, dass zwischen die belichtete Bromsilbergelatineschicht und den Chlorbromsilberkollodiumaufguss eine dünne Schicht eines Stoffes eingeschaltet wurde, welche für die supponierte Strahlung durchlässig ist, der auslösenden Wirkung aber ein Hindernis bietet: es entwickelte sich im Aufguss kein Bild, woraus die Unzulässigkeit der ersten Annahme folgt. Die Thatsache, dass das Bild sich im Chlorbromsilberaufguss unter Umständen stärker entwickelt, als in der direkt belichteten Bromsilberschicht, ist von Klepp (Deutsche Photogr.-Zeitung, 566. 1898.) in Anschluss an Betrachtungen des Verf. über die freie Energie des Entwickelungsvorganges (Eders Jahrb. 20. 1895) sachgemäss durch die grössere Löslichkeit und mithin leichtere Reduzierbarkeit des Chlorsilbers im Vergleich zu Bromsilber erklärt worden.

Im Anschluss an diese Auseinandersetzungen macht Verf. auf die Rolle aufmerksam, welche die Korngrösse der an einem Gleichgewicht beteiligten Phasen auf das Gleichgewicht haben kann. Bei Gleichgewichten, an denen nur eine „kondensierte“ Phase sich beteiligt, ist die Sache relativ einfach: nach J. J. Thomson und Ostwald nimmt das thermodynamische Potential und mithin der Dampfdruck, resp. die Löslichkeit mit sinkender Korngrösse, wegen der Vermehrung der Oberflächenenergie stets zu. Sind aber zwei (oder mehr) kondensierter Phasen gleichzeitig am Gleichgewicht beteiligt, derart dass die Menge durch einen zunimmt, wenn die der anderen abnimmt, so kann a priori über die Verschiebung des Gleichgewichtes bei gleichzeitiger Änderung der Korngrösse beider Phasen nichts ausgesagt werden: Die Verschiebung des Gleichgewichts hängt in diesem Fall von der Differenz der Oberflächenspannungen beider kondensierten Phasen ab. Es kann ceteris paribus je nach der Korngrösse bald die eine, bald die andere Phase stabiler sein. Auf einer derartigen Änderung des Gleichgewichts zwischen Bromsilber und Silber könnte etwa die Solarisation beruhen, wenn man in Analogie mit der Zerstäubung von Metallen durch Licht annimmt, dass die Einwirkung von Licht auf Bromsilber in erster Linie in einer Zerstäubung beruht. Die leichtere Entwickelbarkeit von belichtetem Bromsilber beruht nach dieser Annahme auf der Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Vergrösserung der Berührungsfläche des heterogenen Systems. Verf. macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass nach seinen Versuchen die Gegenwart von Gelatine den Übergang in den sehr fein verteilten (kolloidalen) Zustand sehr begünstigt.

*R. Luther.*

---

**34. Die Verstärkung von Platinbildern mit Gallussäure** von R. Raff (Eders Jahrb. der Photogr. 6. 1899). Es wird ein Rezept für die physikalische Verstärkung von Platinbildern mittels eines sauren Gallussäuresilbernitratverstärkers angegeben. Für die Theorie der Entwickelung und Verstärkung ist die (übrigens schon bekannte) Thatsache von Interesse, dass die Ausscheidung von metallischem Silber aus übersättigten Lösungen auch durch metallisches Platin begünstigt wird. *R. Luther.*

---

**35. Das latente Bild und seine Entwickelung** von F. Hurter und V. Driffield (Eders Jahrb. der Photogr. 193—252. 1899). In ihrer bekannten musterhaften, nüchtern experimentellen Weise untersuchen die Verff. den Einfluss der verschiedenen Faktoren — speziell den von Eder wiederholt betonten Einfluss des Entwicklers — auf den Charakter des Negativs. Die Abhandlung enthält eine solche Fülle von interessantem Material, dass Ref. sich mit der Mitteilung des seiner Ansicht nach Wichtigsten begnügen muss. (Bezüglich der Theorie des latenten Bildes ist Ref. mit den Verfassern nicht einer Meinung und sieht auch die von den Verff. angeführten Versuche keineswegs als beweiskräftig an.)

In erster Linie ist das Resultat interessant, dass der Charakter des Negativs durchaus von der Zusammensetzung des Entwicklers abhängig ist. (Bekanntlich vertraten Verff. früher die entgegengesetzte Ansicht.) Der Einfluss von Alkali, Pyrosulfit wird einzeln geprüft und zahlenmässig, sowie graphisch dargestellt. Dieses Kapitel bildet den Hauptteil der Arbeit. Wegen der Fülle des Materials muss bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Nebenher untersuchten Verff. die von Gelatineplatten in bestimmter Zeit aufgenommenen Mengen von Wasser und verschiedenen Lösungen. Das Hineindringen von konzentrierten Lösungen erfolgt langsamer, als von verdünnten, so dass unter Umständen bei Anwendung konzentrierter Entwickler in einer bestimmten Zeit weniger Entwicklersubstanz in die Platte gelangt als bei verdünnter. Bei Eisenoxalat ist die Eindringungsgeschwindigkeit angenähert proportional der Verdünnung, so dass die Entwickelungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Zeit ist. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen untersuchen Verf. das Auspressen von Wasser aus Gelatine durch starke Salzlösungen, ferner die Zusammensetzung der Lösung innerhalb und ausserhalb der Gelatine. Bei 8% Natronlauge ist die Lösung in der Schicht um ca. 10% konzentrierter, als ausserhalb, bei Chlornatriumlösung praktisch gleich. Ferner ergiebt sich, dass die ersteingedrungene Portion des Entwicklers fast nie zur vollständigen Entwickelung ausreicht, sondern stets durch Nachdiffusion ergänzt werden muss. Durch den Verbrauch des ersteingedrungenen Entwicklers, welcher an den stark belichteten Stellen am stärksten ist, erklärt sich das Abflauen der Lichter. Durch neue Versuche bestätigen Verff. die von ihnen schon früher nachgewiesene Proportionalität zwischen Dichtigkeit der verschiedenen Stellen des Negativs $\left(= \log_{10} \frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}\right)$ und Flächenkonzentration des Silbers. Der Dichtigkeit 2, d. h. einer Abschwächung des auffallenden Lichtes auf $^1/_{100}$ (wie sie etwa der Himmel in normalen Landschaftsnegativen zeigt) entsprechen bei Eisenoxalatentwickelung 24—26 mg Silber auf 100 qcm, bei Pyroentwickelung (wohl wegen des Farbstoffbildes) schon 20 mg Silber. Verfasser finden, dass ein Mol. Pyrogallol 4 Mol. Silberbromid reduzieren kann (vergl. Ref. 28).

Nebenbei konstatierten Verff., dass für die meisten Plattensorten die Empfindlichkeit eine eindeutige Funktion von Flächenkonzentration des Bromsilbers und Bruchteil des auffallenden Lichtes, welcher von der Platte nicht reflektiert wird. Daraus würde folgen, dass der Zweck des Reifens hauptsächlich in einer Vergrösserung der Undurchsichtigkeit (durch Vergrösserung der Bromsilberkörner) besteht.

Bezüglich vieler anderer nicht minder interessanter Thatsachen muss auf das Original verwiesen werden. *R. Luther.*

---

**36. Die beiden latenten Bilder, das organische und anorganische. Entwickelung vor und nach dem Fixieren** von J. Sterry (Eders Jahrb. d. Photogr. 289—306. 1899). Verf. nennt das latente Bild, welches sich nach Belichten und Fixieren einer Bromsilbergelatineplatte „physikalisch" entwickeln lässt, das organische Bild im Gegensatz zu dem gewöhnlichen — dem anorganischen. Er untersucht den Einfluss verschiedener Agenzien auf die beiden latenten Bilder. Sowohl das organische, wie das anorganische zeigen bei angenähert derselben Belichtung Umkehrung, doch tritt beim organischen bei noch grösserer Belichtung früher eine zweite Umkehrung ein, als beim anorganischen. Wird die Platte feucht belichtet, so nimmt die Empfindlichkeit ab, und die Solarisation beider latenter Bilder wird hinausgeschoben. Ebenso wirkt Brom vor der Exposition. Behandeln mit verdünnter Bromlösung nach der Exposition schiebt die Solarisation ebenfalls hinaus. In beiden Fällen wird die Entwickelung stark verlangsamt, doch tritt bei genügend langer Entwickelung sogar bedeutende Zunahme der Kontraste ein. Das Verständnis der Abhandlung wird leider durch Unklarheit im Ausdruck entweder des Originals oder der Übersetzung sehr erschwert. *R. Luther.*

---

**37. Über die Wirkung von Brom auf das latente Bild** von E. Englisch (Arch. Wiss.-Photogr. I, 282—284. 1899). Verf. findet, dass durch Behandeln einer Bromsilbergelatineplatte mit konz. wässeriger Bromlösung sowohl vor wie nach dem Belichten, das latente Bild unentwickelbar wird. Nach dem Behandeln mit Brom wurde 2 Stunden gewaschen und mit Alkohol getrocknet. Einschalten eines Ammoniakbades nach dem Waschen, sowie Verlängerung der Expositionszeit ändern das Ergebnis nicht, wenn nur lange genug im Bromwasser gebadet wurde; war das Brombad kurz, so verhielten sich die Bilder auf den vor und nach dem Brombad belichteten Platten wesentlich gleich. Wurden die bromierten Platten nach dem Belichten fixiert und physikalisch entwickelt, so entstand ebenfalls kein Bild.

Verf. schliesst daraus, dass Brom unauswaschbar von Gelatine, resp. Bromsilber festgehalten wird. Dieses Brom in der Schicht könnte die ersten beim Entwickeln entstehenden Silberkeime bromieren und so die Entwickelung unterdrücken, ganz unabhängig davon, ob das latente Bild aus einer niedrigeren Oxydationsstufe des Bromsilbers besteht oder aus Bromsilber, welches durch Licht bloss seine „Struktur" geändert hat. Nach Ansicht des Verfassers schliesst mithin die Thatsache der Zerstörung der Entwickelbarkeit des latenten Bildes durch Brom (sog. Ederscher Bromversuch) noch keineswegs die Brauchbarkeit der sog. Strukturtheorie aus.

Nach Ansicht des Referenten lässt sich diese Hypothese nur sehr schwer mit den gewöhnlichen Anschauungen vereinigen. Es ist äusserst unwahrscheinlich,

dass der Entwickler zuerst das strukturveränderte Bromsilber und nicht das starke und rasch wirkende Brom reduzieren soll, und dass das Brom bei Gegenwart von Entwickler im stande sein soll, Silber in Bromsilber zu verwandeln. Die Versuche des Verf. (Diese Zeitschrift **30**, 628. 1899) sprechen in ihrer Gesamtheit durchaus für die Annahme, dass Halogene die Entstehung sowohl des sichtbaren wie latenten Bildes hindern und nicht bloss die Entwickelung hemmen. Es ist ferner zu beachten, dass bei Gegenwart von Halogen die Entstehung eines entwickelbaren Bildes in noch erhöhterem Masse in erster Linie von der Lichtstärke und nicht der Belichtungsdauer abhängt. *R. Luther.*

---

**38. Über die ziffermässige Bestimmung photographischer Schwärzungen und Entwickelungsschleier** von J. Precht (Arch. wiss. Photogr. I, 292—294. 1899). Im Anschluss an eine Veröffentlichung von Eder (Phot. Korresp. **36**, 529) teilt Verf. einige gelegentlich einer anderen Untersuchung gemachte Messungen über den Entwickelungsschleier unbelichteter Bromsilbergelatineplatten bei verschiedenen Temperaturen mit. Entwickelt wurde stets 110 Sekunden lang mit Eisenoxalat.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temperatur | 20° | 25° | 30° | 35° |
| Dichtigkeit | 0·16 | 0·19 | 0·24 | 0·29 |

(nach Hurter u. Driffield).

Da die „Dichtigkeit" einer Negativstelle nach den Messungen von Hurter und Driffield proportional den Silbermengen pro Flächeneinheit des Negativs sind, so würde sich aus obigen Zahlen ergeben, dass die in 110" reduzierten Bromsilbermengen für je 10° Temperaturzuwachs im Verhältnis 1·5 zu 1 wachsen (vergl. Referat 32).

Ferner polemisiert Verf. gegen die von Eder benutzte Nomenklatur („Dichte, Schwärzung") zur Bezeichnung der für das Negativ charakteristischen Grössen und plaidiert für eine grössere Einheitlichkeit in der Bezeichnungsweise. Ref. stimmt Verf. in letzterer Beziehung durchaus bei und würde es mit Freuden begrüssen, wenn auf der diesjährigen Naturforscherversammlung die photographische Sektion die Regelung der Angelegenheit in Angriff nehmen würde.

Keineswegs einverstanden kann sich indes Ref. mit der vom Verf. vertretenen und durchweg in seinen Arbeiten benutzten Bezeichnungsweise erklären. Verf. nennt nämlich den Bruchteil des auffallenden Lichtes, welcher von einer Schicht durchgelassen wird — die Extinktion oder den Extinktionskoëffizienten der Schicht. Danach sollte — im Widerspruch mit dem Sinn des lateinischen Ursprungswortes — die Extinktion einer Schicht um so grösser sein, je lichtdurchlässiger sie ist! Das Wort „Extinktionskoëffizient" wird übrigens schon längst (im Anschluss an Bunsen und Roscoe, Vierordt etc.) in der Litteratur zur Bezeichnung einer ganz anderen Grösse benutzt.

Ferner bezeichnet Verf. den von 1 abgezogenen Wert der „Extinktion" mit dem Wort Absorption und schlägt diese Grösse als einfachstes und natürlichstes Mass für die Dichtigkeit des Silberniederschlages oder der Schwärzung vor. Dagegen ist einzuwenden, dass die Lichtschwächung keineswegs ausschliesslich durch Absorption, sondern auch durch Reflexion zustandekommt. Zudem ist die so definierte „Absorption" eine rechnerisch äusserst unhandliche Grösse und steht in

keiner direkten Beziehung zu dem, was man die Flächenkonzentration des lichtschwächenden Stoffes bezeichnen kann.

Referent schlägt im Anschluss an die bereits in der Litteratur vielfach verwendete Nomenklatur etwa folgende Bezeichnungsweise vor:

1. Der Bruchteil des auffallenden Lichtes, welcher von einer planparallelen Schicht durchgelassen wird, also der Bruch $\frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}$, soll mit dem Namen Transparenz (Durchsichtigkeit) bezeichnet werden. Die Transparenz ist stets ein echter Bruch und hat für eine absolut durchsichtige Schicht den Wert 1, für eine absolut undurchsichtige den Wert 0. Die Transparenz mehrerer hintereinandergelagerter Schichten ist gleich dem Produkte der Transparenzen jeder einzelnen.

2. Das Reziproke der Transparenz also: $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$, soll mit Opazität (Undurchsichtigkeit) bezeichnet werden. Der numerische Wert der Opazität ist stets grösser, als 1, und beträgt für absolut durchlässige Schichten 1, für absolut undurchlässige $\infty$. Die Opazität mehrerer hintereinandergeschalteter Schichten ist gleich dem Produkte der Opazitäten der einzelnen.

3. Der dekadische Logarithmus der Opazität soll mit Extinktion bezeichnet werden (= Dichtigkeit nach Hurter und Driffield). Die Werte der Extinktion können zwischen 0 und $\infty$ liegen. Die Extinktion einer absolut durchsichtigen Schicht ist 0; einer Platte, welche $^1/_{10}$ des auffallenden Lichtes durchlässt, = 1; einer Platte welche $^1/_{100}$ durchlässt, = 2 u. s. w. Die Extinktion mehrerer Schichten hintereinander ist gleich der Summe der Einzelextinktionen. Das Reziproke des Extinktionswertes giebt an, wieviele der betr. Schichten übereinander gelagert werden müssten, damit das durchgelassene Licht $^1/_{10}$ des auffallenden beträgt. Die wissenschaftliche Bedeutung der Extinktion liegt darin, dass ihr numerischer Wert proportional der Menge des lichtschwächenden Stoffes ist, welche vom Strahlenbündel von bestimmtem Querschnitt durchsetzt werden muss. Unter gewissen Einschränkungen gilt dieser Satz für homogene absorbierende Stoffe wie es scheint unbegrenzt genau, für „Emulsionen" innerhalb weiter Grenzen mit ziemlicher Annäherung.

Ausser diesen drei bei der Photometrie photographischen Platten wohl ausschliesslich in Betracht kommenden Grössen, sind bei der Photometrie homogener Stoffe, resp. Lösungen noch folgende Grössen von Bedeutung.

1. Die Koëffizienten der Transparenz, Opazität und Extinktion, d. h. diese letzteren Grössen für die Schichtdicke = 1 cm und senkrechte Inzidenz.

2. Die spezifische Transparenz, Opazität und Extinktion, d. h. diese letzteren Grössen für den Fall, dass sein Strahlenbündel von 1 qcm Querschnitt 1 g des lichtschwächenden Stoffes durchsetzt.

3. Die molekulare Transparenz, Opazität und Extinktion, diese letzteren Grössen für den Fall, dass ein Strahlenbündel von 1 qcm Querschnitt 1 Mol. des lichtschwächenden Stoffes durchsetzt.

Die obige Definition des Extinktionskoëffizienten deckt sich mit der Bunsen-Roscoeschen; die spezifische Extinktion ist proportional dem Reziproken des Vierordtschen „Absorptionsverhältnisses". Es ist hier nicht der Ort, auf einige Details der im obigen gegebenen Definitionen näher einzugehen. *R. Luther.*

**39. Gesetz der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen** von J. Precht (Arch. wiss. Photogr. I, 260—268. 1899). Es wurden experimentell die Gesetze der photochemischen Wirkung der Röntgenstrahlen auf Bromsilbergelatine mit Entwickelung untersucht. Es wurde einerseits durch Änderung des Abstandes der lichtempfindlichen Platte von der Antikathode zwischen 20 und 60 cm die Intensität der Bestrahlung in den Grenzen 1:9 variiert, andererseits die Belichtungsdauer. Auf die Konstanz des Funktionierens der Röntgenröhre wurde grosse Sorgfalt verwendet, ebenso auf die Gleichmässigkeit der Bedingungen beim Entwickeln.

Als Versuchsresultat ergab sich zunächst, dass gleichen Produkten von Intensität mal Zeit (d. i. gleiche Expositionen) gleiche „Schwärzungen" entsprechen. Dagegen ist die „Schwärzung" keineswegs proportional der Exposition, vielmehr nimmt die „Schwärzung" um gleichviel zu, wenn die Expositionen wie die Quadrate der natürlichen Zahlenreihe wachsen.

Unter „Schwärzung" scheint Verf. den vom Negativ nicht durchgelassenen prozentischen Bruchteil des auffallenden Lichtes zu verstehen. Zweckmässiger wäre es wahrscheinlich, als Mass der photographischen Wirkung die „Dichtigkeit" (im Sinne Hurters und Driffields) zu wählen, da diese Grösse direkt proportional der im Negativ pro Flächeneinheit vorhandenen Silbermenge ist.

*R. Luther.*

---

**40. Photographisches Analogon zum Phänomen von Purkinje** von J. Precht (Arch. wiss. Photogr. I, 277—281 und 311. 1899). Da beim Scheinerschen Sensitometer als Lichtquelle eine Benzinkerze benutzt wird, so war die genaue Reduktion der Scheinerkerze auf die Hefner-Amylacetatlampe sehr erwünscht. In der Litteratur liegen nur sehr wenige Angaben vor. Ein optischer Vergleich ergab 1 Scheiner = 0·0866 Hefner. Beim Vergleich der photographischen Wirksamkeit — auf Bromsilbergelatine mit Eisenoxalatentwickelung — stellte sich heraus, dass das Lichtstärkenverhältnis von der Expositionszeit und absolute Lichtstärke abhängig ist. Um von der Gestalt des photographischen Schwärzungsgesetzes unabhängig zu sein, belichtete Verf. verschiedene Stücke derselben Platte stets gleich lange, einerseits mit der Scheinerlampe, andererseits mit der Hefnerlampe und verglich die Abstände der beiden Lampen, die erforderlich waren, um gleiche Schwärzung hervorzurufen, woraus sich das Verhältnis ihrer photographischen Intensitäten berechnen lässt. Die Versuche wurden bei verschiedenen absoluten Expositionen ausgeführt und ergaben, dass die relative photographische Intensität zweier Lichtquellen 1) abhängig von ihrer absoluten Intensität und 2) von dem absoluten Wert der Expositionszeit ist.

Folgende Tabelle illustriert das Gesagte:

| Abstand der Scheinerkerze | Belichtungsdauer | Abstand der Hefnerkerze, bei welchen in derselben Zeit die gleiche Schwärzung erzielt wurde | Photographische Intensität der Scheinerkerze gemessen in Hefnereinheiten |
|---|---|---|---|
| 0·5 m | 12·60 | 1·77 m | 0·079 |
| 0·5 | 2·28 | 1·82 | 0·075 |
| 1 | 33·36 | 3·75 | 0·071 |
| 1 | 6·12 | 3.98 | 0·063 |

Die Zahlen der dritten Kolumne sind aus Kurven interpoliert, welche die Abhängigkeit der Schwärzung von dem Abstande der Hefnerlampe ausdrücken, und zwar war für jede Belichtungszeit eine besondere Kurve mit 10 Punkten bestimmt. Aus den obigen Zahlen, geht hervor dass die Scheinerkerze relativ um so dunkler erscheint, je kürzer die Expositionszeit, und je grösser die Entfernung ist.

Da die Hefnerlampe reicher an violetten und blauen Strahlen, als die Scheinerkerze ist, so sieht Verf. in dieser Erscheinung ein vollkommenes Analogon zum sog. Purkinjeschen Phänomen, wonach zwei verschiedenfarbige Lichtquellen von gleicher optischer Intensität verschieden hell erscheinen, wenn beide im gleichen Verhältnis geändert werden, wobei bei Verringerung der absoluten Intensität die optische Intensität der blaueren Lichtquelle relativ langsamer abnimmt, als die der anderen.

Nach Ansicht des Verf. finden die Thatsachen ihren Ausdruck in der Annahme, dass die Konstante $K$ des photographischen Schwärzungsgesetzes $S = K.f(i, t)$ von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängt. Nach Ansicht des Ref. ist es viel wahrscheinlicher, dass es die Gestalt der Funktion $f(i, t, k)$ ist, welche von der Wellenlänge abhängt, speziell bei der Versuchsanordnung des Verf., wo die Belichtung keine dauernde, sondern eine intermittierende war. Die vom Verf. gegebene Erklärung versagt z. B. für den Fall, dass $S = k.\ i.\ t$ ist.

*R. Luther.*

---

**41. Die chemische Wirkung des roten Lichtes** von J. Precht (Arch. wiss. Phot. I, 187—192. 1899). Es wurde die Wirkung einer konstant brennenden Glühlampe mit Massivrubinglascylinder auf Bromsilbergelatine in zwei verschiedenen Entfernungen und bei verschiedenen Belichtungsdauern untersucht. Die Platten waren bis zur Schwelle vorbelichtet und wurden unter konstanten Bedingungen entwickelt.

Es ergab sich, dass gleichen Produkten von Intensität (gemessen durch das Reziproke des Quadrats des Abstandes) und Zeit ($i.t$) keineswegs gleiche Schwärzungen entsprachen, sondern dass die Lampe in 1 m Entfernung relativ unwirksamer ist, besonders bei kurzen Belichtungen. Je grösser die absolute Belichtungszeit ist, umso mehr werden die Schwärzungen für gleiche $i.t$ gleich, d. h. unabhängig von der Intensität. Eine Erklärung dieser Erscheinung auf Grund der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, die nur skizziert ist, verspricht Verf. demnächst genauer darzulegen. Es wird dann Gelegenheit genommen werden, auf dieselbe näher einzugehen. Ref. möchte aber an dieser Stelle bemerken, dass ihm die mitgeteilten Zahlen und Kurven einige Zweifel erregen. So z. B. giebt die Belichtungskurve in 1 m Entfernung bis zur Belichtungszeit 0 extrapoliert keineswegs die 0, sondern ca. $60\%$. Ob Entwickelungsschleier vorhanden war, und ob er berücksichtigt worden ist, ist nicht erwähnt. Ferner irrt Verfasser nach Ansicht des Referenten, wenn er annimmt, dass der „Absorptionskoëffizient“ $\left(\frac{\text{nicht durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}\right)$ der Glasplatte sich zum „Absorptionskoëffizient“ der Negativschicht einfach addiert (siehe Ref. 38).

*R. Luther.*

# Bücherschau.

**Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1899,** herausgegeben von Dr. S. M. Eder. 680 Seiten. 16°. Knapp, Halle 1899. Preis M. 8.—.

Wie immer bietet das Jahrbuch eine wertvolle Zusammenstellung der wichtigsten Veröffentlichungen auf dem Gesamtgebiet der Photographie. Soweit sie für die physikalische Chemie von besonderem Interesse sind, werden sie an einer anderen Stelle dieses Heftes detailliert besprochen. *R. Luther.*

---

**Photographische Chemie** von R. Ed. Liesegang. 172 S. 8°. Düsseldorf, Liesegangs Verlag, 1899. Preis M. 2.50.

Das für Laien bestimmte Buch liest sich leicht. Es enthält ein Menge interessanter, z. T. neuer vom Verf. entdeckter Thatsachen, die für weitere Untersuchung einladen. Den theoretischen Anschauungen des Verf. kann Ref. allerdings in den seltensten Fällen zustimmen.

Um ein Bild von der Mannigfaltigkeit des Stoffes zu geben, sei das Inhaltsverzeichnis angeführt: Einleitung. Allgemeine Chemie. Chemie der Silbersalze. Einige Wirkungen des Lichtes. Die Trockenplatte. Die Herstellung des Negativs. Der Silberdruck. Entwickler für Bromsilbernegative. Fixiermittel für Silberbilder. Physikalische Entwickelung. Das Tonen der Silberdrucke. Das Tonfixierbad. Wachsende Moleküle. Das latente Bild. Über einige Entwickelungserscheinungen. Verstärkung und Abschwächung der Negative. Die Haltbarkeit der Silberbilder. Die Platinotypie. Lichtpausverfahren. Die Chromgelatine. Photographische Chemikalien. Störend sind äusserst zahlreiche Druckfehler. Über einzelne Kapitel, sowie die erste Auflage des Buches ist an dieser Stelle bereits referiert worden. *R. Luther.*

---

**Photographische Physik** von R. Ed. Liesegang. 84 Seiten. 8°. Düsseldorf, Liesegangs Verlag, 1899. Preis M. 2.—.

In sehr dankenswerter Weise hat Verf. die wichtigsten nicht rein chemischen Erscheinungen zusammengestellt, die bei photographischen Prozessen eine Rolle spielen. Auch in diesem Buch finden sich eine Reihe z. T. wenig bekannter Thatsachen, deren experimentelle Weiterverfolgung von Interesse wäre. Gegen die Erklärungsversuche des Verf. hätte Ref. dieses Mal nur wenig einzuwenden.

Eine Inhaltsübersicht wird durch die Kapitelüberschriften gegeben: I. Das Bromsilbernegativ. Die Dichte der Bromsilbergelatineschicht. Die Verteilung des Silbers im fertigen Bilde. Richtiges und falsches Verstärken. II. Farbe der Silberbilder. Bromsilbergelatineemulsion. Über das Reifen. Das Korn der Negative. III. Haltbarkeit der Silberbilder. Die Vergoldung. Kombiniertes oder getrenntes Tonen und Fixieren? Rhodangoldbäder. Die Struktur der Positive. IV. Die photographischen Häute. Gelatine und Celloidin. Ablösen der Schichten. Rollen und Verhornen des Celloidinpapiers. Albuminpapier. V. Die Funktion der Gelatine bei der chemischen Entwickelung. Langsame und Rapidentwickler. Niederschlagsmembranen. Über das Sensibilisieren. Verstärken und Tonen. Das Trocknen der Platten. VI. Über den Zusammenhang einiger Fehler beim Kollodionverfahren, bei Trockenplatten und beim Celloidinpapier. VII. Nascierendes Silber. Entwickelung der Auskopierpapiere. VIII. Kohledruck. Gummidruck. Die photomechanischen Verfahren. *R. Luther.*

---

899,
Preis

vich-
; sie
einer
er.

iese-

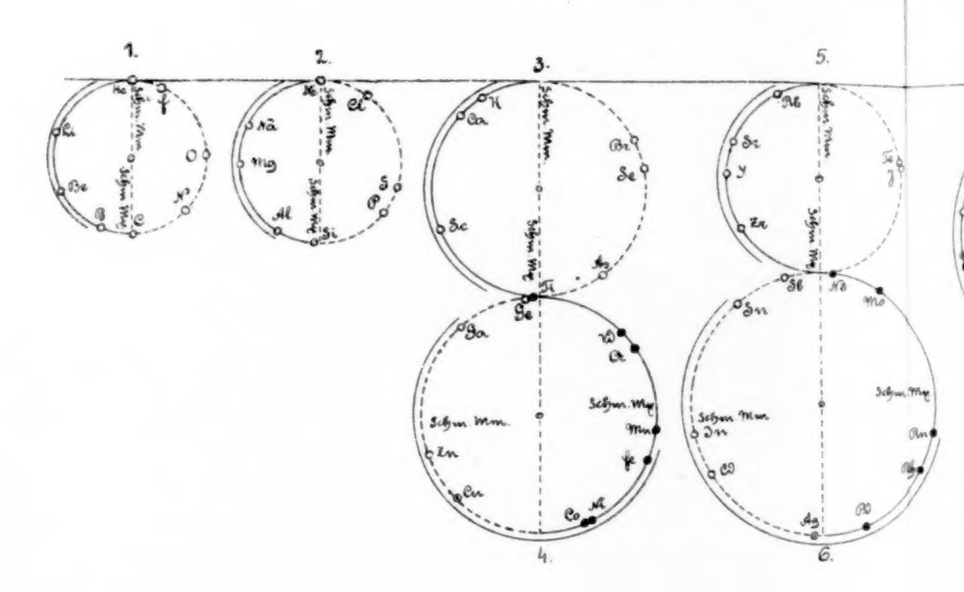
enge
nter-
lings

alts-
alze.
tivs.
lder.
ach-
Ver-
Die
lien.
die
er.

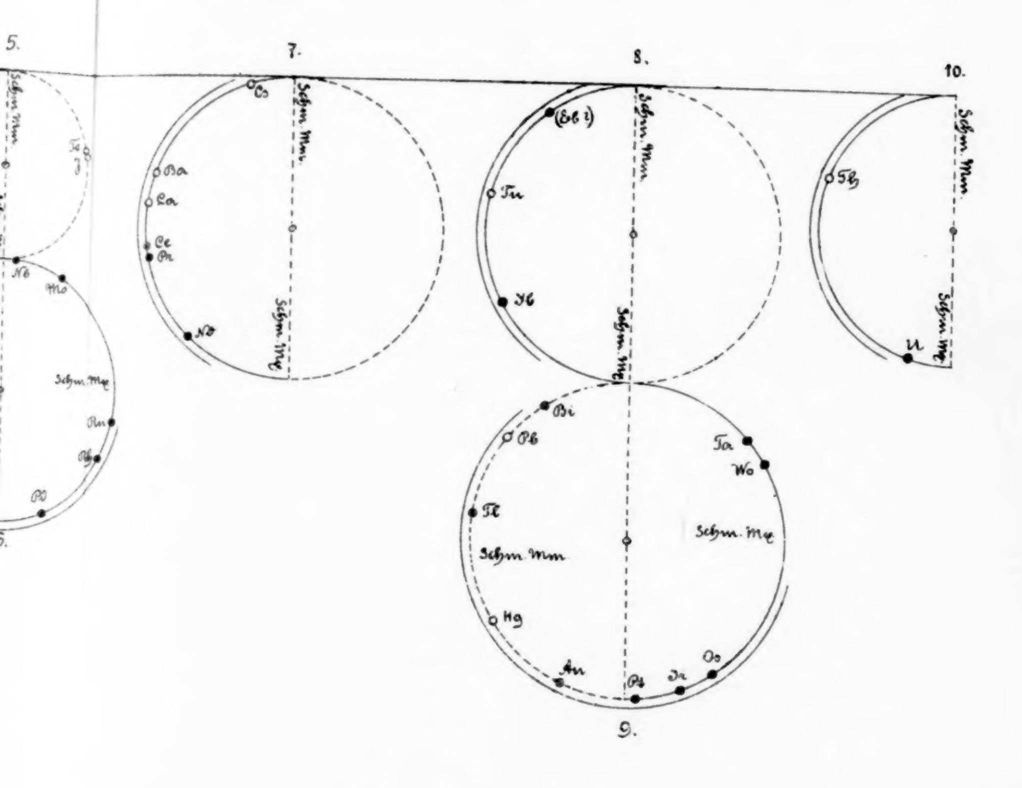
dorf,

chen
Rolle
hat-
Er-

Das
des
ber-
tive.
ntes
oto-
und
tine
ags-
der
bei
lung
chen
r.




Verlag v. Wilhelm Engelman




...v. Wilhelm Engelmann in Leipzig.
Julius Klinkhardt, Leipzig.

# Über
# die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn.

Von

**F. Kohlrausch**[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Mit der Absicht, das elektrochemische Äquivalent des Platins zu ermitteln, untersuchte ich vor einiger Zeit die von Norton zuerst dargestellte, von der Chemie mit dem Namen Platintetrachlorid bezeichnete Verbindung $PtCl_4$, die mit $5H_2O$ krystallisiert. Das letzte Molekül $H_2O$ kann diesem Körper nicht entzogen werden, ohne die Verbindung zu zerstören. Meine damalige Absicht[2]) blieb unerfüllt, weil sich aus den Erscheinungen sowohl an der Kathode aus dem Fehlen von Platinniederschlag bei schwachem Strom, wie der Anode aus dem Auftreten von Sauerstoff ergab, dass der Körper gar nicht mit $Pt$ als Kation in Lösung existiert, sondern, wie ich aus den Versuchen schloss, etwa als eine Sauerstoffsäure $PtCl_4OH_2$. Die Probe auf diesen Schluss, dass bei der Elektrolyse Platin nicht nach der Kathode, sondern nach der Anode wandert, wurde dann gleichzeitig von Hittorf und Salkowsky[3]) und Dittenberger und Dietz[4]) bestätigend ausgeführt.

Ich habe hinterher bemerkt, dass schon Jörgensen bei einer Untersuchung des Verhaltens von Wasserstoffplatinchlorid gegen Silbernitrat von der möglichen Auffassung des Nortonschen Präparates als einer Säure spricht[5]). Warum die spätere Litteratur diesen Standpunkt nicht beachtet, ist mir unbekannt.

Bei der obigen Gelegenheit fiel es den Herren Dittenberger und Dietz auf, dass das Leitvermögen einer Lösung mit der Zeit zunahm.

---

[1]) Der deutschen Physik. Gesellsch. im Auszuge mitgeteilt am 15. Dez. 1899.

[2]) Wied. Ann. **63**, 423 (1897).

[3]) Diese Zeitschr. **28**, 546 (1899). [4]) Wied. Ann. **68**, 853 (1899).

[5]) Journal f. prakt. Chemie **16**, 345 (1877).

Herr J. Wagner hatte die gleiche Beobachtung schon vorher gemacht und in seiner Habilitationsschrift mitgeteilt[1]), was den Beobachtern damals unbekannt war.

An einem Präparate von Herrn Dietz studierte ich den Vorgang und fand, dass im wesentlichen eine Lichthydrolyse vorliegt, die ich etwas weiter verfolgt habe.

Im Anschluss an den Körper wurden einige andere Chloride von Platin, Gold und Zinn untersucht, die Lichteinwirkung aber nur bei Platinverbindungen festgestellt. Eingehender behandelt wurde die bekannte zeitliche Änderung von $SnCl_4$-Lösungen.

1. Verhalten von $PtCl_4OH_2$ im Dunkeln.

Es ist von Bedeutung festzustellen, ob nur das Licht die Änderung bewirkt. Dass die letztere unbedeutend ist, wenn man im „dunklen“, d. h. nur mit einer offenen Gasflamme schwach beleuchteten Zimmer mit geschlossenen Fensterläden arbeitet und die Lösungen selbst noch durch Papierschirme vor Belichtung schützt, hatte sich herausgestellt. Um zu untersuchen, ob der Rest von Änderung durch den kleinen Rest von Licht hervorgebracht worden war, wurden schliesslich einige frisch hergestellte Lösungen nur von Zeit zu Zeit rasch unter Aufwand von möglichst wenig Beleuchtung untersucht und in den Zwischenzeiten in einem aussen und innen geschwärzten dichten Kasten aufbewahrt, den man, um das Eindringen moderner unsichtbarer Strahlen zu erschweren, ausserdem ganz mit dickem Stanniol bezogen hatte.

Auch hier aber war deutlich eine nicht unerhebliche, allmählich sich verlangsamende Zeithydrolyse zu bemerken. $^1/_{1000}$-, $^1/_{100}$, $^1/_{10}$ und $^1/_1$-norm. Lösungen von $^1/_2 PtCl_4OH_2$, in ihren Widerstandszellen ruhig stehend, zeigten zu der nach Stunden gezählten Zeit $\theta$ seit ihrer Herstellung die auf Ohm bezogenen Äquivalentleitvermögen bei 18°:

| $\theta$ | $^1/_{1000}$- | $^1/_{100}$- | $^1/_{10}$- | $^1/_1$-norm. |
|---|---|---|---|---|
| 0 Stunden | 144 | 93·7 | 48·5 | 20·8 |
| 24 | 182 | 111·3 | 55·0 | 39·7 |
| 48 | 194 | 114·2 | 58·0 | 36·1 |
| 96 | 203 | 117·5 | 62·2 | 40·7 |
| 168 | 210 | 120·6 | 66·3 | 44·0 |
| 264 | 217 | 124·1 | 69·8 | 46·9 |
| 432 | 227 | 128·2 | 73·4 | 49·5 |
| 672 | 241 | 133·8 | 76·8 | 52·5 |
| 1200 | 268 | 141·7 | 81·4 | 57·0 |
| 2450 | 316 | 150·4 | | |

[1]) Leipzig, November 1898. Diese Zeitschr. 28, 66 (1899).

Man hätte wohl zu erwarten, dass das Anwachsen des Leitvermögens eine von der Konzentration abhängige Ganggeschwindigkeit zeige. Ein solcher Zusammenhang tritt aber aus den Zahlen jedenfalls in einer einfachen Form nicht hervor, und es scheint, dass Nebenumstände hier mitspielen. Relativ genommen steigt die Normallösung am raschesten an; auf sie folgt aber die $^1/_{1000}$-norm. Lösung, dann $^1/_{100}$- und $^1/_{10}$-norm., die sich anfangs wenig von einander unterscheiden, während später $^1/_{10}$ voraneilt. Man würde aus den Zahlen auf ein Minimum der Veränderlichkeit zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ schliessen.

$^1/_1$-norm. war mit Elektroden in Berührung, die relativ zur Flüssigkeitsmenge sehr gross waren[1]), $^1/_{10}$ mit verhältnismässig viel kleineren Elektroden, beide mit Platinschwarz bezogen. $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ befanden sich in Mengen von etwa 20 ccm in den Fläschchen gewöhnlicher Form für schlechte Leiter (Kohlrausch u. Holborn Fig. 2, S. 14) mit eingeschliffenen Thermometern und Elektroden von je etwa 10 qcm, also ziemlich gross. Die Elektroden von $^1/_{1000}$-norm. waren nicht platiniert, und man würde zunächst einen „katalytischen" Einfluss derselben nicht vermuten. Er scheint aber nach dem Folgenden doch vorhanden zu sein.

Nach 672 Stunden wurden nämlich die Lösungen, von denen man früher in die Elektrodengefässe abgegossen hatte, untersucht, nachdem sie in Glasstöpselfläschchen ganz finster aufbewahrt gewesen waren. Man fand an ihnen:

---

[1]) Das Gefäss (Kohlrausch u. Holborn S. 17; Fig. 11) braucht nur etwa 1 ccm Flüssigkeit und wurde angewandt, weil die damals vorhandene Menge des Präparates nur für wenige ccm Normallösung ausreichte. Die Elektroden waren getrocknet worden, nachdem sie mehrere Jahre hindurch meistens benetzt gestanden hatten, und zeigten die Unart, welche die sonst so vortreffliche Platinierung mit dem Lummer-Kurlbaumschen Bleizusatz zuweilen hervortreten lässt, nämlich dass die Elektrode sich mit wässerigen Lösungen, die dann wie Quecksilber an ihnen ablaufen, durchaus nicht benetzen lässt. Dieser Zustand machte sich dann wegen der mit ihm verbundenen elektrostatischen Kapazität der Elektroden durch ein schlechtes Tonminimum im Telephon sofort bemerklich (wobei die Wechselströme interessanter Weise dieses Minimum in ziemlich richtiger Lage ergaben, obwohl der Widerstand gegen Gleichstrom sicher vielmal grösser gewesen wäre). Um ihn zu beseitigen, mussten die Elektroden einen Moment mit Alkohol benetzt werden, den man sofort mit Wasser, welches nun vollkommen benetzte, gründlich abspülte; indessen könnte dieser Umstand die erste Zeit, in der eine kleine Widerstandszunahme einzutreten schien, beeinflusst haben.

Aus dem Vorrate der Normallösung wurde $^1/_{10}$-norm. 50 Minuten nach deren Mischung hergestellt; hieraus $^1/_{100}$-normal wieder nach 40 Min. und $^1/_{1000}$-normal daraus nach abermals 170 Min.

| | $^1/_{1000}$- | $^1/_{100}$- | $^1/_{10}$-norm. |
|---|---|---|---|
| $\Lambda_{18}$ | = 157 | 119 | 72 |
| statt | 144 | 94 | 49 zu Anfang; vgl. S. 258. |

Hiernach hatte $^1/_{10}$-norm. sich relativ am stärksten verändert, nämlich fast so, wie sein Zwilling während der ganzen Zeit im Elektrodengefäss. $^1/_{1000}$-norm. ist nur unbedeutend geändert, nämlich nur so viel, wie sein Zwilling in den ersten Stunden. Nun wurden diese beiden Lösungen, finster aufbewahrt, in ihren Elektrodengefässen belassen. $^1/_{10}$-norm. änderte sich bis $\theta = 1200$ Stunden bis zu $\Lambda = 79$, also ganz ähnlich wie die andere $^1/_{10}$-norm. Lösung; die beiden Gefässe waren kongruent und beide platiniert. $^1/_{1000}$-norm. befand sich auch in einem gleich gestalteten Gefässe wie sein Zwilling, aber mit platinierten Elektroden. Sein Leitvermögen wuchs nun in 23 Stunden um 30 % und bis zu $\theta = 1200$ Stunden um 150 %, nämlich bis zu $\Lambda = 375$, d. h. einem Betrage, der in dem Gefässe mit den glatten Elektroden in der ganzen Zeit bei weitem nicht erreicht worden war[1]).

Offenbar übt also die Umgebung der dunkel aufbewahrten Lösungen einen „katalytischen" Einfluss auf sie aus; jedenfalls thun es die Elektroden, vielleicht auch die Wände oder sonstige Umstände etwas. Aus dem geringen Anwachsen der $^1/_{1000}$-norm. Lösung in ihrem elektrodenlosen Fläschchen möchte ich schliessen, dass ohne jede „katalytische" Einwirkung die Lösungen sich bei Lichtausschluss nicht ändern würden. Eine höchst sensibele Verbindung aber ist das Platinchlorid $PtCl_4$ oder $PtCl_4OH_2$ auf jeden Fall.

## 2. Verhalten des $PtCl_4OH_2$ gegen das Licht.

Zunächst folgen einige Beispiele von den ersten Beobachtungen. Nachdem (am 21. Febr. 1899) das Leitvermögen einer vor zehn Stunden bereiteten Tausendtel-Normallösung $10^7\varkappa_{18} = 1990$ während fünf Stunden ziemlich gleichmässig um + 3/Min. angestiegen war, wurde die Lösung etwa 3 Min. lang in die Sonne gehalten und nahm dadurch um 100 zu, alsdann abermals in 30 Min. um 1200. In dunkler Umgebung erfolgte nun während zweier Stunden ein Anwachsen um nur 17, neben

1) $^1/_{100}$-normal wurde alsbald in sein Fläschchen zurückgegossen und ohne Elektroden dem diffusen Tageslichte drei Wochen hindurch ausgesetzt, gab dann $\Lambda_{18} = 230$ und zeigte auch durch seine viel dunkler gewordene Färbung die mit der Lösung vorgegangene Lichthydrolyse an. Die letztere ist also nicht an das Vorhandensein von Elektroden gebunden. In dem Elektrodenfläschchen erfolgte dann bei längerer Belichtung ein Ansteigen auf 246. $^1/_{10}$-normal stieg belichtet auf $\Lambda = 107$, $^1/_1$-normal auf 62.

einem Auerbrenner alsdann in zwei Stunden um 64. Auch das Auerlicht bewirkte also eine deutliche Beschleunigung, aber sehr viel mal schwächer, als die Sonne. Nachdem dann über Nacht eine geringfügige Zunahme stattgefunden hatte, liess der Lichteinfluss sich in den folgenden Tagen durch alternierende Versuche stets unzweideutig nachweisen, wenn auch mit abnehmender Stärke, bis er nach etwa 14 Tagen nicht mehr deutlich zu erzielen war, nachdem das Leitvermögen aber auch auf den drei- bis vierfachen Wert seiner Ausgangsgrösse, nämlich auf $7000 \cdot 10^{-7}$ gestiegen war.

Alsdann schien in der Sonne eine Spur von Opalisieren der Flüssigkeit einzutreten, und um das gleich hier zu bemerken, einer kleinen Zunahme des Leitvermögens im Licht folgte im Dunkeln eine geringe Abnahme.

Andere Lösungen verhielten sich ähnlich; je konzentrierter sie waren, desto geringer war aber das prozentische Wachstum. Z. B. war am 20. Febr. 1899 eine $^1/_{100}$-norm. Lösung hergestellt worden; deren Leitvermögen stieg von dem Anfangswerte $\varkappa_{18} = 0{\cdot}00119$ zunächst „im Dunkeln" bis 6. März auf 0·00200 und dann durch Lichtbehandlung bis 11. März auf 0·00290, worauf bis 14. März keine weitere Zunahme erzielt wurde, sondern schliesslich nach abwechselnder Belichtung und Verdunkelung der etwas kleinere Wert 0·00284. Die Farbe der Lösung war aus einem ursprünglichen blassen Gelb in Orange übergegangen.

Aus dieser Lösung war am 21. Febr. die vorhin genannte $^1/_{1000}$-norm. Lösung verdünnt worden; am 14. März wurde eine ebensolche daraus hergestellt, auf die noch eingegangen werden soll, da sie einiges Neue zeigt.

Zunächst setzte die neue Lösung gleich mit einem etwa 50% grösseren Leitvermögen, nämlich mit $\varkappa \cdot 10^7 = 3040$, ein (statt 1990 früher). Die Wirkung der vorausgegangenen Lichthydrolyse der Ausgangslösung zeigte sich also auch an dem Leitvermögen der zehnfachen Verdünnung, jedoch in einem kleineren Verhältnis.

Während die Ausgangslösung aber die Grenze der Hydrolysierbarkeit erreicht hatte, war dies bei der aus ihr verdünnten keineswegs der Fall. Der Verlauf der Versuche wird durch die folgende Zusammenstellung gegeben.

$\theta$ giebt die seit Herstellung der Lösung verflossene Zeit, $\varkappa$ das zu ihr gehörige Leitvermögen in $cm^{-1} Ohm^{-1}$ bei 18°. Bei der in der letzten Spalte berechneten Geschwindigkeit des Wachstums, bezogen auf eine Minute, ist da, wo eine Belichtung vorgenommen war, als Divisor eventuell nicht die ganze Zeit, sondern die Dauer der Belichtung gewählt.

| | Nr. | θ | | $\varkappa_{18} \cdot 10^7$ | Wachstum in 1 Min. |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 3 Min. | 3042 | |
| Hinter geschlossenem Fensterladen | | | | | + 0·44 |
| | 2 | | 48 Min. | 3062 | |
| Auch Rouleau geschlossen; Fläschchen in schwarzem Papier | | | | | + 0·13 |
| | 3 | 4 St. | — | 3092 | |
| Desgl. | | | | | + 0·19 |
| | 4 | 7 | — | 3126 | |
| Desgl. | | | | | + 0·12 |
| | 5 | 11 | — | 3154 | |
| Drei Stunden auf 27° erwärmt | | | | | + 0·14 |
| | 6 | 14 | 15 | 3180 | |
| Wieder in Zimmertemperatur | | | | | + 0·07 |
| | 7 | 21 | — | 3207 | |
| 30 Min. in Tageslicht ohne Sonne | | | | | + 4·1 |
| | 8 | 21 | 50 | 3429 | |
| Noch zwei Stunden Tageslicht | | | | | + 6·8 |
| | 9 | 23 | 50 | 4322 | |
| ½ Min. in Sonne am Fenster | | | | | + 110 |
| | 10 | 23 | 55 | 4377 | |
| Zwei Min. in Sonne | | | | | + 70 |
| | 11 | 24 | 2 | 4516 | |
| Dunkel | | | | | + 0·15 |
| | 12 | 24 | 57 | 4524 | |
| 18 Min. in Sonne hinter gelbem Glas | | | | | + 15 |
| | 13 | 25 | 21 | 4799 | |
| 13 Min. freie Sonne | | | | | + 44 |
| | 14 | 25 | 36 | 5374 | |
| Dunkel | | | | | + 0·03 |
| | 15 | 50 | — | 5422 | |
| Dunkel | | | | | + 0·02 |
| | 16 | 76 | — | 5445 | |
| Drei Stunden in Sonne | | | | | + 13 |
| | 17 | 82 | — | 6876 | |

Man sieht, wie im Dunkeln das Anwachsen sehr langsam stattfindet. Auch in der Nacht hört es nicht vollständig auf, wie der Verlauf zwischen Nr. 6 und 7 zeigt. Der Vergleich zwischen Nr. 1 bis 2 und 2 bis 5 beweist, dass eine Spur Tageslicht den Prozess merklich beschleunigt. Volles Tageslicht am Fenster (Nr. 7 bis 9) steigert seine Geschwindigkeit dann auch auf das sechzig- bis hundertfache, direkte Sonne (Nr. 9 bis 11 und 13 bis 14) sogar auf das Tausendfache. Aus dem Versuche mit dem gelben Glas lässt sich Quantitatives nicht ableiten; man wird aber aus dem Rückgang der Wirkung auf den dritten Teil doch sicher schliessen können, dass ein überwiegender Anteil von ihr dem stark brechbaren Licht zuzuschreiben ist. Vgl. auch § 3.

Bemerkenswert erscheint noch (Nr. 5 bis 6), dass die Temperatursteigerung um 9° im Dunkeln jedenfalls keine erhebliche Steigerung des Prozesses hervorbrachte.

In dem Masse, wie das Leitvermögen wächst, zeigen sich alle Wirkungen nach und nach verlangsamt.

Da der letzte Wert der Grenze nahe kommt, die man bei dem auf S. 261 erwähnten Versuch nicht zu überschreiten vermochte, so wurde die Beobachtung abgebrochen. Die Grenze würde nahe der Annahme entsprechen, dass alles Chlor als *HCl* vorhanden ist.

Am 14. März 1899 wurde von den Herren Dietz und Dittenberger eine halbnormale Lösung hergestellt und von vornherein dunkel aufbewahrt. Sie hatte am 15. März $\varkappa_{18} = 0{\cdot}0195$, am 17., inzwischen zum Zwecke einer wiederholten Analyse aus der Hand gegeben, 0·0238.

Im letzteren Zustande wurde sie 1:500, also zu $m = 0{\cdot}001$ verdünnt und sofort untersucht. Das anfängliche Leitvermögen betrug $\varkappa.10^7 = 1505$, es wuchs dunkel in der ersten Stunde um $+0{\cdot}3$/Min., in den nächsten 12 Stunden um $+0{\cdot}12$/Min., im nächsten Tage um 0·09/Min. und hatte den Wert 1750 erreicht.

Um zu untersuchen, ob die (platinierten) Elektroden bei der Lichtwirkung wesentlich sind, was ja nicht von vornherein abgeleugnet werden kann, brachte man diese Lösung 10 Minuten in die Sonne, aber so, dass die Elektroden beschattet waren. Das Leitvermögen stieg in der kurzen Zeit, obwohl nur etwa die Hälfte der Flüssigkeit belichtet wurde, von 1750 auf 2750, so dass die Vermutung, dass die Beleuchtung der Elektrode wesentlich sei, widerlegt wird. Nachher wuchs es in vierstündiger, wechselnder Sonnenbelichtung der ganzen Flüssigkeit auf 5120.

Es möge noch bemerkt werden, dass es in der Wintersonne nicht gelang, eine so starke Hydrolyse zu erzielen, wie in der Märzsonne. 0·01-norm. kam nur auf $\varkappa = 0{\cdot}0024$ statt früher auf 0·0028, auch verdünntere Lösungen blieben etwas unter dem früheren Werte.

3. Einfluss der Farbe des hydrolysierenden Lichtes.

Gelbes Glas verlangsamte, wie sich schon früher gezeigt hatte (vor. S.), die Wirkung des Sonnenlichts beträchtlich. Man brachte nun vor eine offene elektrische Bogenlampe in etwa 30 cm Abstand eine $^1/_{1000}$-norm. Lösung, vor 16 Tagen hergestellt, in einer Flasche ohne Elektroden ganz dunkel gehalten. Sie wurde je eine Minute lang belichtet unter Einschiebung einer weissen, gelben, roten Kupferoxydul- oder blauen Kobaltglasplatte. Der durch diese Platten nicht absorbierte Teil des Spektrums umfasste etwa die Wellenlängen: rotes Glas 600 bis 670, gelbes Glas 500 bis 650, blaues Glas 410 bis $570.10^{-6}$ mm; letzteres Spektrum in der bekannten Weise von minder hellen Teilen durchsetzt.

Das Leitvermögen (18°) $\varkappa$ wuchs bei der Belichtung je um $\Delta\varkappa$.

| | $10^7.\varkappa$ | $10^7.\Delta\varkappa$ |
|---|---|---|
| | 1616 | |
| weiss | | + 159 |
| | 1775 | |
| weiss | | + 120 |
| | 1897 | |
| gelb | | + 30 |
| | 1927 | |
| blau | | + 66 |
| | 1993 | |
| gelb | | + 24 |
| | 2017 | |
| rot | | + 16 |
| | 2033 | |
| blau | | + 57 |
| | 2090 | |
| rot | | + 13 |
| | 2103 | |
| gelb | | + 16 |
| | 2119 | |
| weiss | | + 90 |
| | 2209 | |
| ohne Glas | | + 103 |
| | 2312 | |

Ohne Bestrahlung durch die Bogenlampe wuchs, ceteris paribus bezüglich der Beleuchtung, das Leitvermögen in den drei Minuten, die der Versuch durchschnittlich gebrauchte, um etwa $5.10^{-7}$.

Man sieht, wie die Lichthydrolyse in der Reihenfolge weiss, blau, gelb, rot abnimmt. Ausserdem wird sie in dem Masse, wie die Wirkung bereits vorgeschritten ist, auch in demselben Licht schwächer. Mit Rücksichtnahme auf den obigen, von der zu bestimmenden Wirkung abzurechnenden Betrag $5.10^{-7}$, kommt von einer Belichtung durchschnittlich ein Zuwachs $\Delta\varkappa$ des Leitvermögens:

| | Weiss | Blau | Gelb | Rot |
|---|---|---|---|---|
| $10^7.\Delta\varkappa =$ | + 100 | + 56 | + 18 | + 11 |

wobei die Zahlen unter den farbigen Gläsern zufällig gleich die Prozente der übrigbleibenden Wirkung darstellen.

Ähnliche Verhältniszahlen hatten dieselben Farbgläser bei einer $^1/_{12000}$-norm. Lösung gegeben.

Im Totaleindruck auf das Auge war das blaue Licht das schwächste, das gelbe das hellste, aber auch das rote Glas gab eine helle Beleuchtung. Man kann sicher schliessen, dass im sichtbaren Spektrum die brechbareren Strahlen den Hauptanteil an der Lichthydrolyse haben. Dies war von vornherein zu vermuten, weil die Lösung nur diese Strahlen erheblich absorbiert. Es folgt also jetzt, dass diese Strahlen nicht nur in Wärme umgesetzt werden, sondern ihre Absorption ist zugleich mit der chemischen Änderung verbunden.

Dass die Wellenlängen, die im weissen Glase absorbiert werden, keine erhebliche Rolle spielen, scheint aus den beiden letzten Zahlen der Tabelle zu folgen. Der Unterschied von 13 % beträgt nur etwa das Anderthalbfache von dem durch die Reflexionen zu erwartenden. Vorausgesetzt wird bei dieser Folgerung freilich, dass dünne Glasschichten nicht etwa bereits sehr stark absorbieren, sonst könnte die Glaswandung des Gefässes die Wirkung bereits so heruntergedrückt haben, dass die zweite Glasdicke nur noch unbedeutend wirkt.

## 4. Optische Erscheinungen im $PtCl_4OH_2$ nach der Hydrolyse.

Die Farbe der Lösung geht, wie erwähnt, mit dem Steigen des Leitvermögens aus dem ursprünglichen hellen, eher ins Grünliche spielenden Gelb allmählich in ein lebhaftes Orange über, was sich im Spektrum darin äussert, dass eine cm-dicke Schicht der Zehntelnormallösung im frischen Zustande noch blau bis zur Wellenlänge $470.10^{-6}$ mm reichlich durchlässt, während nach der Hydrolyse das Spektrum des durch-

gegangenen Lichtes schon bei 490 aufhört, d. h. blaue Strahlen kaum noch enthält.

An den grossen Verdünnungen zeigt sich eine andere bemerkenswerte Erscheinung. Es liegt nahe, Licht, welches eine Lösung chemisch ändert, auf Fluorescenz zu prüfen. Die Prüfung an einer $^1/_{1000}$-norm. Lösung gab scheinbar ein augenfälliges positives Resultat; der mit einer Linse in die Flüssigkeit geworfene Lichtkegel prägte sich sowohl mit Sonnenlicht wie mit der elektrischen Bogenlampe in der bekannten Weise durch ein blaugraues Leuchten aus, welches unter vorübergehender Schlierenbildung innerhalb des Lichtkegels durch die Belichtung gesteigert wurde.

Die Lösung blieb im durchfallenden Lichte dauernd merklich klar; im zurückgeworfenen, besonders etwa unter 45° erschien sie, aber erst nach längerer Belichtung, schwach opalisierend, was aber vielleicht auch als Fluorescenz gedeutet werden konnte.

Indessen fehlt die Erscheinung in einer frischen Lösung im ersten Augenblick vollständig. Ferner zeigte sie sich, einmal eingetreten, auch in dem Licht beliebig gefärbter Glasplatten, und zwar mit merklich derselben Färbung, wie wenn der Lichtkegel von weissem Lichte erzeugt und durch das gefärbte Glas angesehen wurde. Es fehlt ihr also das Hauptkriterium des Fluorescierens. Sie scheint äusserlich dem von Tyndall eingehend beschriebenen Auftreten von Wolken in manchen Gasgemischen zu gleichen.

In einer $^1/_{12000}$-norm. Lösung trat dieselbe Erscheinung auf, nur schwächer. Sie blieb dagegen vollständig aus in einer $^1/_{100}$-normalen Lösung.

Ich bin der Ansicht, dass die verdünntesten Lösungen durch die Belichtung unter Ausscheidung eines ultramikroskopisch feinen Stoffes, der sich auch in Tagen nicht absetzt, vielleicht von $Pt(OH)_4$, eine Zersetzung erfahren. Bei $^1/_{100}$-norm. aber ist die anwesende Wassermenge oder die dem Vorgange vorausgehende Ionendissociation oder Hydrolyse noch nicht ausreichend, um die weitere Spaltung zu gestatten.

Der Versuch ist, da er weithin sichtbar gemacht werden kann, für die Vorlesung als Beispiel einer Lichthydrolyse und ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung sehr geeignet. Er kann auch mit gewöhnlichem Wasserstoffplatinchlorid angestellt werden (§ 5).

Mit obiger Auffassung stimmt die Thatsache (§ 2) überein, dass das Leitvermögen der verdünntesten Lösung durch Lichthydrolyse merklich so weit gesteigert werden konnte, als ob alles Chlor als Salzsäure vorhanden wäre. Es würde daraus folgen, dass schliesslich merklich

alles Platin durch das Licht abgeschieden wird. Die Anwesenheit der entstandenen *HCl* verhindert das Fortschreiten des Vorgangs offenbar nicht, was keine Verwunderung erregen kann, da selbst in der Platinchlorwasserstoffsäure in ähnlichen Verdünnungen die Lichthydrolyse eintrat (§ 5).

Wie ungeheuer fein die Abscheidung ist, beweist das Suspendiertbleiben der Teilchen, denen doch ein hohes spezifisches Gewicht zukommen wird, durch lange Zeiten.

### 5. Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6$.

Als Ausgangslösung diente eine von Herrn Dietz auf den Gehalt 0·374 g-Äqu. Liter ($^1/_2\, H_2PtCl_6$ als Äquivalent genommen) festgestellte Lösung, deren Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0{\cdot}1130$, also $\Lambda_{18} = 302$ gefunden wurde. Das ist ein Wert, der eine stark dissocierte Säure kennzeichnet. Selbst stärkere Lösungen, die aus käuflichem Präparat bereitet und deren Gehalt mittels des Leitvermögens einer daraus verdünnten, der obigen nahe stehenden Lösung nach der obigen geschätzt wurde, leiteten noch relativ gut, da eine $^9/_{10}$-norm. Lösung $\Lambda = 265$, eine 2·6 fache $\Lambda = 155$ gab.

Verdünnte Lösungen, aus der erstgenannten hergestellt, gaben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $m$ = | 0·1 | 0·01 | 0·002 | 0·001-normal |
| $\Lambda_{18}$ = | 325 | 351 | 362 | 367 |

Auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers ($\varkappa . 10^6 = 1$ etwa) ist dabei keine Rücksicht genommen.

Die stärkeren Lösungen von 0·1 inklusive aufwärts verhielten sich zeitlich konstant und gegen Licht unempfindlich; anders die verdünnten. Bei der Verdünnung 1000 stellte sich bei den am Abend ausgeführten Versuchen ein Gang des Leitvermögens her, der von $\Lambda = 367$ in drei Stunden zu 370 und bis zum nächsten Vormittag in 12 Stunden zu 375 führte. Achtstündiges Stehen am Fenster, teilweise mit Sonne, gab $\Lambda = 900$, und nach zwei Tagen mit wiederum teilweiser Besonnung 1030, was sich dann nicht weiter steigerte.

Dieselbe Flüssigkeit, fünf Tage in einer Flasche dunkel aufbewahrt, lieferte $\Lambda = 382$. Hieraus wurde alsdann in der Widerstandszelle selbst durch Ausgiessen von $^4/_5$ der Flüssigkeit und Ersetzen durch Wasser eine Verdünnung etwa 5000 hergestellt, deren Leitvermögen von dem Anfangswert $\varkappa_{18} . 10^6 = 81{\cdot}3$ dunkel in einer Stunde auf 82·7, dann in $1^1/_2$ Stunde Tageslicht (ohne Sonne) auf 118, durch zehn Minuten kräftige Sonne auf 127 und durch weitere $1^1/_2$ Stunde Abendsonne auf 144 stieg. Man goss die Lösung in ein anderes Gefäss mit blanken Elek-

troden. Auch in diesem wuchs am nächsten Tage mit reichlicher Sonnenbelichtung das Leitvermögen noch bis 224.

In der aus dem Anfangswert geschlossenen Annahme, dass die Konzentration $= 0{\cdot}00021$ betrug, kommt zum Schluss etwa $\Lambda = 1050$, d. h. wieder fast so gross, als ob das ganze Chlor in Gestalt von $HCl$ vorhanden gewesen wäre, ähnlich wie bei der Verdünnung 1000 auf voriger Seite.

Bereits die Konzentration 0·002-norm. war erheblich widerstandsfähiger gegen Lichthydrolyse, denn der Anfangswert $\Lambda = 362$ liess sich nicht über 770 steigern (entsprechend etwa $2HCl$ anstatt $3HCl$ im vorigen Beispiel). Eine Lösung 0·01-norm. endlich setzte mit $\Lambda = 351$ ein, hielt sich im Dunkeln nahe konstant, ging in $3^1/_2$ Stunden mit etwas Sonne am Fenster auf 357, endlich nach langer, starker Belichtung auf 365 und gab nicht weiter nach. Die ganze Lichthydrolyse steigerte also das Leitvermögen nur um 4 %.

Die sehr verdünnten Lösungen zeigten nach starker Lichthydrolyse das in § 4 beschriebene Verhalten; man wird also anzunehmen haben, dass das Licht trotz der Anwesenheit der sechs Chloratome die Abspaltung des Platins bewirkt. Schon bei der Konzentration $^1/_{100}$-norm. aber widersteht die Verbindung dem Lichte bis auf eine kleine Einwirkung, und $^1/_{10}$-norm. ist merklich vollständig geschützt.

6. Grenzwerte der Äquiv.-Leitvermögen $\Lambda_{18}$ der Platinchlorid im ursprünglichen und im hydrolysierten Zustande.

1. $PtCl_4OH_2$. Das Bild macht nur den Anspruch auf eine genäherte Darstellung der Zustände, da besonders in den Anfangsleitvermögen wegen der zeitlichen Veränderlichkeit keine Sicherheit besteht. Es werden, unter Annahme des Äquiv. $^1/_2(PtCl_4OH_2)$, die kleinsten und ferner die nach der Hydrolyse beobachteten grössten $\Lambda$ gegeben.

| $\frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{Liter}}$ | $\Lambda_{18}$ frisch | $\Lambda_{18}$ hydrolysiert |
|---|---|---|
| 0·001 | 144 | 700 |
| 0·01 | 94 | 290 |
| 0·05 | 70 | 137 |
| 0·1 | 49 | 107 |
| 0·5 | 29[1]) | |
| 1 | 21 | 62 |

Vor der Hydrolyse gehört der Körper also, wenn man die obige Formel schreibt, zu den sehr mässig guten Leitern, und zwar bleibt

[1]) nach einem von Dittenberger und Dietz angegebenen Werte.

sein Äquiv.-Leitvermögen auch in grosser Verdünnung noch von einem Betrage, dass seine Auffassung als die einer zweibasischen Säure recht zweifelhaft erscheint. Als Säure aber muss man ihn wohl ansehen, besonders da nach Hittorf und Salkowsky bis zu $^1/_{10}$ und nach Dittenberger und Dietz bis zu $^1/_{190}$-norm. herab stets Wanderung des *Pt* nach der Anode beobachtet worden ist. Die letztgenannten Beobachter, denen die Veränderlichkeit der Lösungen bekannt war, gebrauchten auch in mehreren Fällen die Vorsicht, frisch bereitete Lösungen zu verwenden und auch das Licht auszuschliessen. Leider sind die Leitvermögen in diesen Fällen nicht bekannt.

Wird die Verbindung als einbasische Säure aufgefasst, wobei 1 *H* irgendwie zum Anion gehören müsste, so wäre $HPtCl_4OH$ das Äquiv., die Äquiv.-Konzentrationen würden halb so gross erscheinen, und die $\Lambda$ den doppelten Wert erhalten; dann käme 288 als grösstes $\Lambda$, eine Zahl, die sich der einer Säure nähert. Freilich würde die Dissociation mit wachsender Konzentration anfangs rasch abnehmen. Versucht man, die Ostwaldsche Dissociationsformel auf die grössten Verdünnungen anzuwenden, so gelingt dies für 0,001 und 0,01-norm. mit etwa dem Grenzwert 328 für $\Lambda_\infty$, wobei freilich, da diese Zahl durch das Ion Wasserstoff allein schon gegeben wird, für das Anion eine verschwindende Beweglichkeit herauskäme.

Die Zahlen sind aber für eine solche Rechnung nicht sicher genug, und man wird vorläufig nur sagen dürfen, dass sie der Auffassung der Verbindung als einer einbasischen Säure von einer mässigen Dissociation im verdünnten Zustande nicht widersprechen. Was einem so empfindlichen Körper in stärkerer Konzentration begegnet, lässt sich wohl schwer erraten.

Im hydrolysierten Zustande kommt in grosser Verdünnung, wie schon gesagt, ein Leitvermögen heraus, wie wenn so viele *H*-Ionen da wären, wie *Cl*-Atome. Die Hydrolyse nimmt aber mit steigender Konzentration rasch ab. Sie vergrössert das Leitvermögen zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_1$-norm. auf das Zwei- bis Dreifache. Die von Herrn J. Wagner (l. c.) ausgesprochene Ansicht ist, dass die Hydrolyse vielleicht nach der Formel vorgehe:

$$2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O.$$

In den grossen Verdünnungen wird hierdurch das durch Belichtung hervorgebrachte Leitvermögen nicht geliefert. Da aber das Licht auch die $H_2PtCl_6$ und vielleicht auch $PtCl_2O$ hydrolysiert, so mag eine solche Annahme doch zulässig sein.

2. $H_2PtCl_6$.

Etwas durchsichtiger verhält sich die Platinchlorwasserstoffsäure. Sie leitet, als zweibasische Säure angesehen, verdünnt nicht viel anders als sonstige starke Säuren, $HCl$ etc., $H_2SO_4$, $H_2SeO_4$, $H_2S_2O_6$, $H_2S_4O_6$. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass Schwefelsäure[1]) und Selensäure[2]) ein wesentlich anderes Bild zeigen, denn ihr Leitungsvermögen sinkt mit wachsender Konzentration zunächst sehr rasch unter die einbasischen Säuren hinab, indem sie bei $^1/_{20}$ bis $^1/_1$-norm. kaum $^2/_3$ von deren Leitvermögen besitzen (erst später holt Schwefelsäure die Salzsäure und Salpetersäure aus unbekannten Gründen wieder ein). $H_2PtCl_6$ aber zeigt eine ähnlich glatte Leitungskurve wie die einbasischen Säuren; soviel kann man den vorliegenden Beobachtungen, wenn diese auch in grossen Intervallen und nicht mit dem Anspruch auf Genauigkeit angestellt sind, doch entnehmen. Verwandte scheint unsere Säure aber in der Unterschwefelsäure und der Tetrathionsäure zu haben (Ostwald l. c.). Dass diese Säuren sich bezüglich des Abfalls ihres Äquiv.-Leitvermögens den einbasischen anschliessen, hatte ich mir freilich bisher aus der geraden Anzahl aller in ihnen vorkommenden Atome erklärt, was auf $H_2PtCl_6$ nicht mehr passt.

Die aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Zahlen für $^1/_2 H_2PtCl_6$ sind die folgenden, wobei den gewöhnlichen in den grossen Verdünnungen die hydrolysierten beigeschrieben werden.

| g-Äquiv./Liter | $\Lambda_{18}$ | $\Lambda_{18}$ lichthydrolysiert | g-Äquiv./Liter | $\Lambda_{18}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·0002 | (380) | 1048 | 0·1 | 325 |
| 0·001 | 367 | 1036 | 0·37 | 302 |
| 0·002 | 362 | 776 | 0·88 | 265 |
| 0·01 | 352 | 365 | 2·65 | 155 |

Die gewöhnlichen $\Lambda$ liegen anfangs nicht weit von $HCl$, später werden sie etwas kleiner. Die ersten durch das Licht zersetzten Lösungen haben fast dreimal grössere Leitvermögen, d. h. so wie wenn alles $Cl$ als $HCl$ vorhanden wäre.

Zu der Fig. 1 (S. 270), welche die Äquiv.-Leitvermögen der beiden Platinchloride annähernd darstellt, zum Vergleich die von $HCl$ und wegen des vorhin Gesagten auch die von $^1/_2 H_2SO_4$ enthält, ist zu bemerken, dass als Abscisse nicht die Volumkonzentration $m$, sondern die lineare Konzentration $m^{1/3}$ gewählt ist, um die grossen Verdünnungen mit

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 196 (1885).
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 726 (1893).

darstellbar zu machen. Während $PtCl_4 OH_2$ im frischen und im hydrolysierten Zustande durch zwei getrennte Kurven dargestellt wird, ist bei $H_2PtCl_6$, wo die Hydrolyse nur in grosser Verdünnung auftritt, dieser Umstand nur durch die von der Hauptkurve zwischen $m = 0{\cdot}01$ und $0{\cdot}1$ abgehenden Zweig angedeutet.

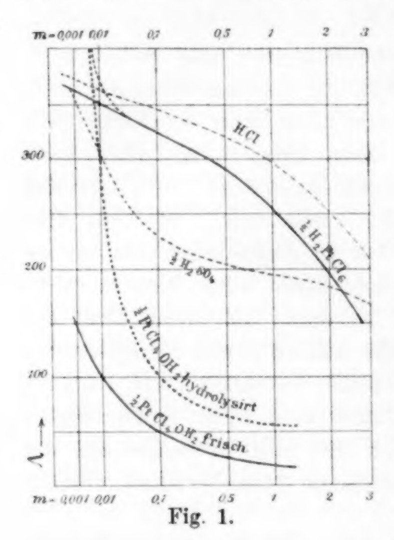


Fig. 1.

### 7. Goldchlorid, $AuCl_3$ oder $AuCl_3 OH_2$.

Von dem Platinchlorid unterscheidet sich dieser Körper im festen Zustande dadurch, dass er ohne Wasser existiert; es ist also nicht schon von vorn eine Veranlassung gegeben, Wasserstoff als konstituierenden Bestandteil in Lösung anzunehmen. Nach den neuen Versuchen von Hittorf und Salkowsky (loc. cit.) würde man aber doch hierzu gezwungen sein, da nach ihnen Gold zur Anode wandert.

Es mag also als Äquiv. $^1/_2\,(AuCl_3 OH_2)$ gesetzt werden.

Die erwartete Lichthydrolyse bestätigte sich nicht, wenigstens nicht in sicher festzustellender Weise, was mich noch mehr verwundert haben würde, wenn mir damals die Angabe (Michaelis, Anorg. Ch. (2) **4**, 1105) bekannt gewesen wäre, dass in Gefässen, besonders an der dem Lichte zugewendeten Seite, Gold abgesetzt werde.

Aus dem für photographische Zwecke käuflichen Präparat von Rössler wurden, in der Annahme, dass dieses wasserfrei ist, einer $^1/_{15}$-norm. Lösung (d. h. $^1/_{10}$-n. für $^1/_3\ AuCl_3$ als Äquiv., da die Arbeit von Hittorf und Salkowsky damals noch nicht vorlag) durch Auflösung von 0,243 g zu 24,0 ccm hergestellt. Sie ergab das Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0{\cdot}00853$, also das Äquiv.-Leitvermögen $\Lambda = 128$, welches beweist, dass keine erhebliche Dissociation oder Hydrolyse vorliegt. Das Leitvermögen wuchs in acht Tagen auf 0·00859, was, wenn überhaupt Gewicht darauf zu legen ist, mit dem nachher zu erwähnenden Vorgange zusammenhängen wird. Einstündige Belichtung mit heller Sonne hatte dabei wenig Einfluss gezeigt.

Eine starke Zeithydrolyse zeigte im Gegensatz dazu eine aus dieser Lösung hergestellte $^1/_{1500}$-norm. Lösung. Anfangs wurde für $\Lambda_{18}$ die bereits mehr als das Doppelte des vorigen Wertes betragende Zahl

315 gefunden, aus welcher auf eine bei der Verdünnung von 10 auf 1000 eingetretene starke Dissociation oder Hydrolyse geschlossen werden kann. Dieser Wert stieg aber nun in der Widerstandszelle anfangs um etwa $1\frac{1}{2}$ % in der Minute, nach und nach langsamer, stetig an; Belichtung war ohne erheblichen Einfluss. In 10 Stunden hatte er mit 570 seine obere Grenze erreicht, eine Zahl, welche grösser ist, als sie bei der Auffassung des Körpers als zweibasische Säure vorkommen kann, und etwa den Betrag erreicht, als wenn das ganze Chlor als *HCl* vorläge. Verdächtig war der Umstand, das der Prozess sich durch Schütteln beschleunigen liess, was bei molekularen chemischen Vorgängen in Lösungen nicht zu erwarten ist und auf eine Mitwirkung der Elektroden deutete.

Der in einer Flasche aufgehobene Vorrat zeigte denn auch selbst nach einer Woche kaum eine Änderung des Leitvermögens, welches aber sofort anstieg, sobald dieselbe Lösung in das Widerstandsgefäss gegossen wurde; nicht so rasch, wie bei der ersten Füllung, aber in 24 Stunden nahe denselben Endwert erreichend. Andere Widerstandsgefässe ebenfalls mit platinierten Elektroden gaben die Wirkung auch, aber in verschiedenem Grade schwächer; bei blanken Elektroden blieb sie fast ganz aus, schien sich also als eine „katalytische“ Wirkung des Platinmohrs zu charakterisieren.

Die Elektroden des erstbenutzten Gefässes zeigten sich hinterher deutlich vergoldet. Ich habe alsdann in grösseren Lehrbüchern der Chemie (Gmelin-Kraut, Dammer) die Angabe gefunden, dass Gold durch Platin gefällt werde. Da mir dies nicht ohne weiteres einleuchtete, habe ich die Stelle[1]) nachgeschlagen, in der N. W. Fischer dies angeben soll, daselbst aber die Angabe gefunden, „dass das vollkommen reine Platin das Gold nicht reduziert.“ Fischer schiebt die von ihm beobachtete Vergoldung von Platin, welche erfolgte, auch nachdem das Platin mit Salpetersäure und mit Salzsäure behandelt worden war, aber aufhörte, als es mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht worden war, auf die Anwesenheit von Rhodium und Iridium, ohne freilich in der nur kurzen Notiz einen Nachweis daran zu versuchen, oder auch nur davon, dass überhaupt an die Stelle des Goldniederschlages etwas anderes in Lösung gegangen sei.

Meine Elektroden waren zweifellos mit Salpetersäure bereits öfter behandelt worden. Man kann trotzdem an den Bleizusatz denken, der nach Lummer und Kurlbaum der Platinlösung gegeben worden war.

[1]) Pogg. Ann. **16**, 124 (1829).

als die Elektroden platiniert wurden. Nach Mylius und Fromm fällt Blei bei der Elektrolyse mit dem Platin aus und ist auch durch Säure nur teilweise zu extrahieren[1]). Die Goldlösung könnte dies ja aber doch bewirken. Nur ist dabei folgendes zu erwägen. Wenn das Gold in der Lösung durch Blei oder ein anderes Metall ersetzt wurde, so erklärt sich die grosse Zunahme des Leitvermögens nicht; Chlorblei ist in $^1/_{1000}$-norm. Lösung keineswegs erheblich hydrolysiert[2]).

Ich schiebe auch das, allerdings relativ kleine, Anwachsen des Leitvermögens der 0·1-norm. Lösung (Seite 270) auf eine Einwirkung der Elektroden.

Es wird nicht überflüssig sein, die von N. W. Fischer angedeutete, immerhin merkwürdige Erscheinung, dass Gold auf Platin ausfällt, im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Vorgängen näher zu untersuchen. Dass Iridium oder Rhodium dabei mitwirken, ist doch eine blosse Vermutung Fischers gewesen. Es ist ja auch möglich, dass die kochend konzentrierte Schwefelsäure dem Platin eine oberflächliche Eigenschaft entzogen hat, die als eine „katalytische“ von noch zu erforschender Ursache die Reduktion von Gold herbeiführt, ohne dass ein Metall dafür in Lösung geht.

8. Goldchlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$.

Die Chemie nennt die mit $3H_2O$ krystallisierende Verbindung $HAuCl_4$ Goldchlorwasserstoffsäure. Aus 0·97 g $AuCl_3$ unter Zusatz von 0·89 g 12·9%iger Salzsäure ($s = 1{\cdot}0627$), also von 0·115 g $HCl$ gelöst zu 4,1 g oder 3,2 ccm wurde eine ungefähr normale Lösung hergestellt. Deren Leitvermögen war $\varkappa_{18} = 0{\cdot}41$ oder $\Lambda = 410$ mit dem Temperaturkoëffizienten 0·016. Der letztere passt auf einbasische Säuren, das Leitvermögen selbst aber, um etwa 30% grösser als für Normalsalzsäurelösung, lässt schliessen, dass die Verbindung schwerlich nach der chemischen Formel als Säure auftritt, sondern dass sie eine Hydrolyse erfahren hat. Innerhalb einer Woche änderte sich das Leitvermögen nicht merklich, auch das Licht zeigte keinen Einfluss.

Eine Hundertelnormaflösung, hieraus verdünnt, gab $\varkappa = 0{\cdot}0056$, also $\Lambda = 560$, um 50% grösser als $HCl$ 0·01, d. h. wohl noch stärker hydrolysiert als die Normallösung. Zeitliche oder Lichtänderung liess sich auch an dieser Lösung nicht erkennen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 639 (1894).

[2]) E. Franke, Diese Zeitschr. **16**, 471 (1895).

9. Zinntetrachlorid $SnCl_4$.

Die Versuche mit Lösungen dieses Körpers wurden, veranlasst durch die Bestimmung der Wanderungszahlen durch die Herren Dittenberger und Dietz[1]), im Frühjahr 1899 begonnen, um eine etwaige Lichtempfindlichkeit festzustellen, die sich dann aber in merklichem Masse nicht zeigte. Dagegen ergab sich sofort ein starkes zeitliches Anwachsen des Leitvermögens, welches weiter verfolgt wurde.

Die Veränderlichkeit von gelöstem $SnCl_4$ mit der Zeit ist längst bekannt durch die Ausscheidungen von Hydrat und Zinnsäure, die in einem gewissen Gebiet von Konzentrationen allmählich stattfinden. In sinnreicher Weise hat Herr Vignon die Veränderlichkeit mit der Wärmetönung alter und frischer Lösungen gegen $KOH$ in Zusammenhang gebracht[2]).

Es liegt aber auf der Hand, dass das Leitvermögen, schon weil es eine stetige Beobachtung des Zustandes gestattet, eine bequemere Reaktion auf diesen bildet, und eine besonders geeignete, weil die bei der Hydrolyse auftretende Salzsäure das Leitvermögen sehr stark beeinflusst.

Meine Versuche haben sich mit gleichzeitig von Herrn W. Foster in Princeton ausgeführten gekreuzt[3]), sie sind aber wohl in manchen Punkten einheitlicher und ergänzen die letzteren.

Es wird also der zeitliche Gang des Leitvermögens an einigen Konzentrationen verfolgt und ausserdem ein ungefähres Bild der Leitung der Lösungen überhaupt festgestellt. Vollständig ist dies wegen der Ausscheidungen in mittlerer Konzentration nicht möglich; eine grosse Genauigkeit wurde deswegen auch nicht angestrebt.

Die Konzentration ist nach dem spezifischen Gewicht aus der Gerlachschen Tabelle[4]) entnommen worden.

10. Zeitliche Änderung von $SnCl_4$.

Die Lösungen wurden aus einer nahezu fünffach normalen hergestellt, $^1/_4\,SnCl_4$ als Äquivalent angenommen. 14·44 ccm flüssigen Tetrachlorids wurden mit Wasser zu 100 ccm Lösung gemischt. Das spez.

[1]) Wied. Ann. **68**, 653 (1899). Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass das Zinn nach der Kathode wandert, dass also eine Analogie mit $PtCl_4$ nicht vorliegt.

[2]) Compt. rend. **109**, 372 (1889).

[3]) Phys. Review **9**, 41. Juli 1899.

[4]) In Landolt und Börnstein, Tabellen (2. Aufl.) S. 219.

Gewicht dieser Lösung betrug $s_{18|4} = 1{\cdot}2338$, wozu die Gerlachsche Tabelle 26·24 % oder $\frac{262{\cdot}4 . 1{\cdot}2338}{{}^1/_4(118{\cdot}5 + 141{\cdot}8)} = 4{\cdot}98$ g Äquiv. Liter ergiebt.

Klar blieben auf lange Dauer bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen unterhalb 0·01- und oberhalb 0·5-normal. Nach Monaten war auch die letztere stark trüb geworden. 0·01 trübte sich auch erst nach längerer Zeit, 0·04 fing bereits nach 10 Stunden damit an; 0·1 und 0·25 hatten nach einigen Tagen reichlich Niederschlag abgesetzt. Einen grossen Einfluss auf das Leitvermögen schien das Absetzen nicht zu äussern.

Man nahm von der fünffachnormalen Lösung an, dass sie ihren Zustand nicht ändere, was die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ergeben hatten. Nach § 11 wäre es noch besser gewesen, eine stärkere Ausgangslösung zu wählen.

Die Einzelheiten mitzuteilen verlohnt sich nicht. Der zeitliche Zuwachs des Leitvermögens (immer bei 18° gemessen) erfolgte mit grosser Regelmässigkeit. Er wurde anfangs in engen, später in weiteren Zeitsprüngen verfolgt, schliesslich von Herrn Diesselhorst in Intervallen von zwei Tagen. Die Zwischentemperaturen betrugen anfangs 18°, später allerdings nur etwa 14°.

Aus graphischen Darstellungen ist dann die nach Zeiten, welche im Verhältnis 1:2 wachsen, angeordnete Zusammenstellung (Seite 275) abgeleitet worden. Das Leitvermögen „zur Zeit 0" ist durch graphische Extrapolation geschätzt; bei der Normallösung, die schon eine Stunde vor der ersten Beobachtung gemischt war, nur nach dem Verlauf der Beobachtungen von Foster an verwandten Lösungen berechnet.

An allen Lösungen zeigt sich eine allmählich schwächer werdende Zunahme. In den grossen Verdünnungen ist sie während der Beobachtungsperiode gering und führt bald einen Gleichgewichtszustand herbei; selbst wenn der Versuch so angeordnet wurde, dass man 30 Sekunden nach der Mischung beobachten konnte, war der grösste Teil des hydrolytischen Vorganges bereits abgelaufen. Starke Lösungen dagegen zeigen auch nach einem, ja nach mehreren Monaten noch eine stetige Zunahme (vergleiche § 11), und das Wachstum erreicht bei $m = 2$ beinahe den anderthalbfachen Betrag des zuerst beobachteten Leitvermögens.

Die Lösungen „0·004" und „0·04" sind solche, die man nur, um die zeitliche Veränderung zu bestimmen, dadurch herstellte, dass in eine Wasserfüllung in der Widerstandszelle etwas konzentrierte Lösung (fünffachnormal) eingetropft und rasch durch Schütteln verteilt wurde.

Die beigeschriebenen Konzentrationen sind nicht nach dieser Menge, sondern nach dem Leitvermögen beurteilt.

| Zeit | | g-Äquivalente $^1/_4$ $SnCl_4$ im Liter | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ca. 0·004 | ca. 0·04 | 0·498 | 0·996 | 1·990 |
| 0 | 0 | | | 0·099 | (0·120) | 0·131 |
| Minuten | Tage | | | | | |
| 0·7 | $^1/_{2048}$ | 0·0013655 | 0·012250 | | | |
| 1·4 | $^1/_{1024}$ | 0·0013665 | 0·012274 | | | |
| 2·8 | $^1/_{512}$ | 0·0013678 | 0·012307 | | | |
| 5·6 | $^1/_{256}$ | 0·0013695 | 0·012337 | 0·104 | | 0·132 |
| 11·2 | $^1/_{128}$ | 0·0013713 | 0·012368 | 0·1072 | | 0·1328 |
| 22·5 | $^1/_{64}$ | | 0·012395 | 0·1109 | | 0·1342 |
| 45 | $^1/_{32}$ | | 0·012427 | 0·1143 | 0·139 | 0·1367 |
| 90 | $^1/_{16}$ | | 0·012465 | 0·1187 | 0·1461 | 0·1400 |
| 180 | $^1/_8$ | | 0·012524 | 0·1232 | 0·1540 | 0·1444 |
| 360 | $^1/_4$ | | 0·012588 | 0·1280 | 0·1620 | 0·1505 |
| 720 | $^1/_2$ | | 0·012640 | 0·1330 | 0·1720 | 0·1597 |
| | 1 | | | 0·1366 | 0·1852 | 0·1704 |
| | 2 | | | 0·1392 | 0·1992 | 0·1848 |
| | 4 | | | 0·1411 | 0·2110 | 0·2014 |
| | 8 | | | 0·1426 | 0·2228 | 0·2192 |
| | 16 | | | 0·1438 | 0·2328 | 0·2343 |
| | 32 | | | 0·1444 | 0·2392 | 0·2445 |
| | 247 | | | | 0·2644 | 0·3048 |
| | 287 | | | | 0·2650 | 0·3054 |

Dass durch einfache Formeln der Gang nicht auszudrücken ist, zeigt der Anblick der Zahlen oder Kurven. Bemerkenswert ist der an den verdünnten Lösungen auf grosse Strecken bestehende beiläufig konstante Zuwachs, wenn die Zeiten geometrisch wachsen. In der That lässt das Leitvermögen sich in diesen Gebieten genähert ausdrücken durch $\varkappa = A + C \log t$ oder $\frac{d\varkappa}{dt} = \frac{C}{t}$, was immerhin beachtenswert ist.

Die Bestimmungen Fosters (l. c.), welche zunächst 7 bis 11 Stunden und später einzelne Werte nach einer grösseren Anzahl von Tagen umfassen, geben dasselbe Bild der Veränderlichkeit. Die fünffachnormale Lösung ändert sich kaum. Den stärksten anfänglichen Gang zeigen mittlere Lösungen, in langen Zeiträumen erfahren die stärkeren noch einen erheblichen Zuwachs. Eine Grössenvergleichung wird durch die beiderseitig verschiedene Temperatur erschwert. Stabile Leitvermögen einiger ganz verdünnter Lösungen bis 0·01 sind von Herrn Foster auch für 18° beobachtet; sie stimmen mit den unserigen nahe überein.

11. Hydrolyse von $SnCl_4$ durch Erwärmen.

Um den Gleichgewichtszustand abzuwarten, reicht teilweise selbst die Zeit von Monaten nicht aus. Es ist aber von vornherein zu ver-

muten und von Vignon bereits festgestellt, dass höhere Temperatur die Umsetzung beschleunigt. Deswegen wurden einige starke Lösungen, in Glas eingeschmolzen, im warmen Bade (zwischen 70 und 90°) digeriert. Hierdurch stieg das Leitvermögen z. B. bei $m = 5$ allerdings noch recht beträchtlich, bei $m = 15$ indessen nicht mehr erheblich (als Äquivalent gilt $^1/_4 SnCl_4$). Die Lösungen $m = 1$ und $m = 15$ blieben hierbei klar. $m = 2$ und $m = 5$ zeigten nach dem Digerieren Abscheidungen; $m = 1$ opalisierte später ein wenig. Die Leitvermögen waren:

| | $m = 1$ | 2 | 5 | 14·8 |
|---|---|---|---|---|
| | g-Äquivalente in Litern | | | |
| | (0·12) | (0·132) | | |
| Vor zehnstündigem Digerieren | 0·222 | 0·210 | 0·116 | 0·0205 |
| Nach zehnstündigem Digerieren | | | 0·243 | 0·0207 |
| Noch zehn Stunden | 0·267 | 0·334 | 0·252 | 0·0208 |
| $\Delta$ zum Schluss | 267 | 167 | 50 | 1·4 |

Die Lösung $m = 1$ war 10 Tage, $m = 2$ war 7 Tage alt; die geklammerten Zahlen oben stellen ihre Leitvermögen im frischen Zustande vor. $m = 1$ war also nach dem Digerieren auf reichlich das doppelte Leitvermögen gewachsen, $m = 2$ am stärksten auf das 2·5-fache, $m = 5$ auf das 2·2-fache, die starke Lösung dagegen erfuhr nur einen geringen Zuwachs.

Die Erscheinungen stimmen mit der Annahme, dass $m = 1$ bereits im frischen Zustande etwas mehr hydrolysiert ist als $m = 2$, und dass letzteres durch das angewandte Mittel sich stärker hydrolysieren lässt als $m = 5$. Die stärkste Lösung endlich giebt wegen ihrer Konzentration diesem Mittel überhaupt nur wenig nach.

Es ist von Interesse, dass das in gewöhnlicher Temperatur nach 8 Monaten erreichte Leitvermögen (S. 275) bei der Normallösung dem durch Digerieren erreichten Betrage bis auf $^1/_2$ % nahe kommt, bei der Zweifachnormallösung fehlen 9 %, was aber mit den Ausscheidungen beim Digerieren zusammenhängen kann. Denn die in gewöhnlicher Temperatur durch lange Zeit hydrolysierte Lösung war klar geblieben.

## 12. Übersicht über $SnCl_4$.

Die Versuche gaben das folgende ungefähre Bild von den Leitvermögen einerseits frisch hergestellter und andererseits bis zum Gleichgewicht hydrolysierter Lösungen. Es genügt bei den Fehlerquellen der Bestimmungen, das Bild graphisch zu entwerfen, wobei die Strecke, innerhalb deren mit der Herstellung des Gleichgewichts Ausscheidungen verbunden sind, in der hydrolysierten Kurve punktiert wird.

Als Abscissenlänge gilt die lineare Konzentration (S. 269) der Lösung, als Ordinate das Äquiv.-Leitvermögen von $^1/_4\, SnCl_4$.

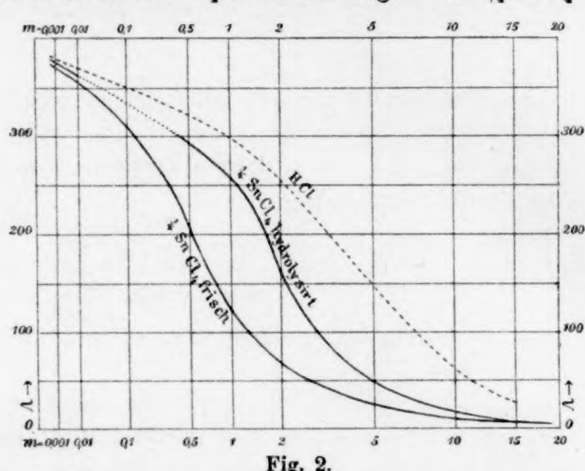



Fig. 2.

Zum Vergleich ist die oberste Kurve für *HCl* hinzugezeichnet. Die mittlere Kurve gilt für das möglichst hydrolysierte, die untere für das frisch gelöste $^1/_4\, SnCl_4$.

Eine Vergleichung mit den Verhältnissen von $PtCl_4$ (oder $H_2PtCl_4O$) Seite 270 beweist, dass das Zinn- und das Platintetrachlorid als zwei wesentlich verschiedene Verbindungen anzusehen sind, was ja auch nach den Resultaten der Überführungsversuche angenommen werden muss.

## 13. Temperaturkoëffizienten des Leitvermögens.

Ich habe öfters darauf hingewiesen, dass ein, wenn auch nicht immer entscheidendes, aber häufig doch sehr brauchbares Kriterium für den Zustand einer Lösung durch den Temperaturkoëffizienten ihres Leitvermögens gegeben wird; bei den starken Metallsalzen, wenn man von grossen Konzentrationen absieht, geht dieser (um 18° gemessen) ungern aus den Grenzen 0·020 bis 0·024 heraus, während er bei den Säuren tiefer liegt.

Ein zweites Charakteristikum, welches sich in den zahlreichen Bestimmungen[1]) von Grotrian, Arrhenius, Déguisne, Euler, Schaller und mir fast ausnahmslos ausspricht, besteht darin, dass das Leitvermögen der (neutralen) Salze beschleunigt, das der Säuren dagegen verzögert mit der Temperatur steigt.

[1]) Vergl. die Zusammenstellungen in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Tabelle 1 und 7. Leipzig 1898.

Ich habe auch an den hier vorliegenden Körpern häufig den Temperatureinfluss bestimmt und will die Ergebnisse kurz darstellen, immer als Angabe des in Teilen von $\varkappa_{18}$ ausgedrückten Anstieges auf 1°, also als $\frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{d\varkappa}{dt}$.

Bei den Lösungen, welche aus anderen Gründen erheblich hydrolysiert anzunehmen waren, lag der Wert immer unter 0·020.

Die Lösungen von $SnCl_4$, im gealterten Zustande, also ausser den beiden stärksten, hydrolysiert, gaben:

| Konzentration = | 0·001- | 0·01- | 0·02- | 0·5- | 1- | 2- | 5- | 17·7-n. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei 22° | 0·0163 | 0·0162 | 0·0162 | | 0·0160 | 0·0167 | 0·0225 | 0·0636 |
| bei 16° | | | | 0·0163 | 0·0163 | 0·0168 | | |

Die zweifach normale Lösung hatte, als sie etwa zu $^1/_3$ hydrolysiert war, 0·0171 bei 17° gegeben.

Die Zahlen verhalten sich in den verdünnten Lösungen nicht viel anders, als ob man es mit Salzsäure zu thun gehabt hätte (vgl. Déguisne und Kohlrausch); auch das Anwachsen des Temperaturkoëffizienten mit sinkender Temperatur tritt in den Beispielen hervor. In stärkeren Lösungen werden die Koëffizienten grösser, schon bei der doppelt normalen Lösung. Die sehr konzentrierte giebt einen so grossen Wert, wie er selten und auch nur bei so zähen Lösungen (konzentrierte Lösung von $NaOH$; vgl. Kohlrausch) vorkommt.

$^1/_3 AuCl_3$ 0·1-normal gab 0·0169. Sonderbarerweise wurde an der 0·001-Lösung, die zwischen blanken Elektroden sich fast ungeändert auf ihrem kleinen ursprünglichen Leitvermögen hielt (vgl. S. 271), die grosse Zahl 0·0197 gefunden und bestätigt.

$HAuCl$ gab in normaler Lösung 0·0160, in 0·01-norm. 0·0159, beides bei etwa 18°, also fast wie $HCl$.

$^1/_2 H_2PtCl_6$ 0·001-norm., stark hydrolysiert, zeigte für 20° 0·0162; 0·002-norm. nicht hydrolysiert bei 21° 0·0165, bei 15° 0·0172; durch Lichthydrolyse aufs doppelte Leitvermögen gebracht 0·0166 bei 14°. 0·01-norm. hydrolysiert 0·0169; 0·1-norm. 0·0166; 0·37-norm. 0·0162, alle für 17°. Einfach normal 0·0166, 2·6-norm. 0·0186 für 21°, beide letztere Lösungen vielleicht etwas chlorürhaltig.

$^1/_2 PtCl_4OH_2$. Insofern man diese Lösungen der während der Beobachtung notwendigen Beleuchtung ungern länger aussetzte, sind die Temperaturkoëffizienten unsicherer. Sie wurden bei $^1/_1$-norm. im frischen Zustande bis zu 0·023 hinauf, im hydrolysierten bis 0·0185 hinunter gefunden. Bei $^1/_{10}$-norm. ebenso von 0·021 bis 0·0188, bei $^1/_{100}$-norm. zwischen 0·020 und 0·0168 bei $^1/_{1000}$-norm. zwischen 0·020 und 0·016.

Je besser leitend die Lösung geworden war, desto kleiner fand sich im allgemeinen der Temperaturkoëffizient. Auch dies spricht für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens oder der Vermehrung von *H*-Ionen. Die niedrigen Koëffizienten der Säuren kommen aber nur bei den hydrolysierten starken Verdünnungen vor, wo die grossen Leitvermögen ohnehin schon die *H*-Ionen unzweideutig erkennen lassen.

Mit den gewöhnlichen Säuren stimmen die Temperaturkoëffizienten der frischen Lösungen von $PtCl_4OH_2$ also nicht überein. Freilich ist dies auch bei einer Verbindung, die offenbar einen durch grosse Instabilität ausgezeichneten, ganz ungewöhnlichen Zustand hat, nicht ohne weiteres zu verlangen.

Charlottenburg, 9. Februar 1900.

---

# Einfache Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes vom osmotischen Drucke.

Von

**K. Ikeda.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

## I. Das van't Hoffsche Gesetz.

van't Hoff[1]) hat schon in seiner Antwort an Lothar Meyer die wesentliche Identität des osmotischen Druckes und des Gasdruckes nachgewiesen, indem er seine Behauptung auf die thermodynamischen Beweisführung von van der Waals[2]) stützte. Da aber einerseits das van't Hoffsche Gesetz eine wesentliche Rolle in der gegenwärtigen Chemie und Physik spielt, und andererseits die Waalssche Abhandlung für Anfänger zu schwerverständlich ist, so ist es gewiss für didaktische Zwecke von Vorteil, eine elementare Beweisführung des in Frage kommenden Gesetzes zu haben.

Fig. 1.

Fig. 1 stellt einen einfachen Versuch dar, der mit Leichtigkeit in der Vorlesung gemacht werden kann. Man bedient sich dazu eines J-förmigen gläsernen Apparates, dessen kürzerer Teil viel weiter als der längere ist. Über die weitere Öffnung wird eine mässig befeuchtete Schweinsblase gespannt. Quecksilber und ein in Wasser schwerlösliches Gas, wie Stickstoff, werden eingeführt, wie die in der Fig. 1 punktierte Linie angiebt. Nun umhüllt man den Apparat mit einem in Wasser leichtlöslichen Gas, wie Ammoniak. Sofort steigt das Quecksilber in dem engeren Rohre auf, und in 10—20 Minuten tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Es sei $h$ der Unterschied zwischen den Quecksilbersäulen in beiden Röhren. Weil der Druck des Ammoniaks ausserhalb und innerhalb der feuchten Blase (bis auf eine verschwindend kleine Differenz) gleich ist,

---

[1]) Über das Wesen des osmotischen Druckes: Diese Zeitschr. **5**, 176 (1890).

[2]) Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht: Diese Zeitschr. **5**, 166 (1890).

so muss dieser Unterschied des Quecksilberniveaus von dem Druck des Stickstoffs herrühren. Es sei $v_0$ das anfängliche Volumen des Stickstoffs, dessen Druck ungefähr 76 cm $Hg$ ist, und $v$ das endliche Volumen. Dann haben wir:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{h}{76}. \tag{1}$$

Die Grösse von $h$ ist durch das Verhältnis der Durchmesser der Röhren bestimmt. Da das längere Rohr von fast kapillarem Lumen war, und ich die Schweinsblase, um ihre Ausbauchung zu verhindern, mit einem Eisendrahtnetze bedeckt hatte, so war es mir gelungen, $h$ auf 70 cm zu bringen. Derselbe Versuch mit dem längeren Rohre von etwas weiterem Durchmesser ergab $h = 28$ cm, und zwar der Gleichung (1) entsprechend. Durch diesen einfachen Versuch kann man zeigen, was Partialdruck ist.

Die befeuchtete Schweinsblase ist eine semipermeable Wand, Ammoniak ein durchgehendes, und Stickstoff ein nichtdurchgehendes Gas. Im allgemeinen sei das durchgehende Gas mit $A$, und das nichtdurchgehende mit $B$ bezeichnet. Wenn $B$ so verdünnt ist, dass durch weitere Verdünnung mit $A$ keine Wärmestörung auftritt, so muss der in obiger Weise gemessene Partialdruck von $B$ ganz unabhängig von der Konzentration von $A$ sein. Um die Richtigkeit dieser Behauptung zu beweisen, bedienen wir uns des in Fig. 2 gezeigten idealen Apparates. $FF$ stellt einen halbdurchlässigen Kolben dar, der sich in einem Cylinder reibungslos bewegen kann. Oberhalb des Kolbens befindet sich $A$ und unterhalb desselben $B$ mit $A$ gemischt. $DGH$ ist ein Manometer, das mit geeigneter Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Der Apparat und ein Gasbehälter, der das Gas $A$ enthält, werden in eine grosse Wassermasse von konstanter Temperatur eingetaucht. Innerhalb des Cylinders muss $A$ überall fast dieselbe Konzentration haben, und der Unterschied des Druckes von $A$ oberhalb und unterhalb des Kolbens ist verschwindend klein. Daher ist die Kraft, womit der Kolben gehoben wird, gleich dem Partialdruck $p$ von $B$, und zwar:

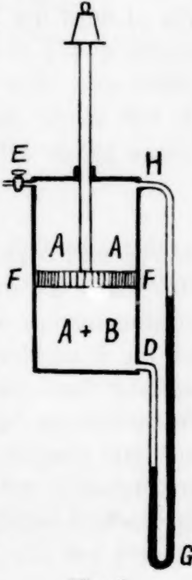


Fig. 2.

$$p = RTC.$$

Würden wir dagegen von obiger Behauptung das Gegenteil annehmen, dann wäre $p$ eine Funktion der Konzentration $S$ von $A$, d. i.:

$$p = \varphi(S, C, T),$$

und wenn: $S_1 < S_2$,

so wäre: $\varphi(S_1, C, T) > \varphi(S_2, C, T)$. (2)

Ist ferner $v$ das Volumen, $b$ die Masse und $m$ das Molekulargewicht von $B$, so haben wir:

$$C = \frac{b}{mv}.$$

Wenn die Konzentration von $A$ $S_1$ ist, und $B$ dehnt sich isothermisch von $v_1$ bis $v_2$ aus, so ist die vom Apparate geleistete Arbeit:

$$\mathfrak{A}_1 = \int_{v_1}^{v_2} \varphi\left(S_1, T, \frac{b}{mv}\right) dv,$$

und es wird eine dazu äquivalente Wärmemenge von der Umgebung absorbiert. Das würde der erste Vorgang sein. Alsdann wird $A$ aus dem Gasbehälter ausgepumpt und in dem Cylinder komprimiert, bis seine Konzentration in letzterem $S_2$ erreicht. Die äussere Arbeit wird dabei in die Wärmemenge $Q$ umgewandelt, und durch die Verdichtung von $A$ wird die Wärmemenge $q$ entwickelt, so dass die totale Wärmemenge $Q + q$ in die Umgebung entweicht. Das würde die zweite Operation sein. Nun drückt man den Kolben herab, bis das Volumen von $B$ auf seinen anfänglichen Wert $v_1$ vermindert wird. Die äussere hierzu nötige Arbeit ist:

$$\mathfrak{A}_2 = \int_{v_1}^{v_2} \varphi\left(S_2, T, \frac{b}{mv}\right) dv,$$

und es wird dazu äquivalente Wärmemenge an die Umgebung abgegeben. Das würde die dritte Operation sein. Endlich wird $A$ durch die Verdichtungspumpe aus dem Cylinder nach dem Gasbehälter zurückgeführt, bis die Konzentration im Cylinder wieder $S_1$ wird. Weil die Komprimierung eines Gases ein vollkommen reversibler Vorgang ist, und keine Wärmestörung bei der Verdünnung von $B$ mit $A$ stattfindet, so muss in dieser Operation die Wärmemenge $Q + q$ aus der Umgebung wieder aufgenommen werden. Durch diese vier Operationen erlangt das ganze System den anfänglichen Zustand wieder. Die totale Wärmemenge, die dadurch aus der Umgebung absorbiert würde, ist:

$$\mathfrak{A}_1 + Q + q,$$

und die totale abgegebene Wärmemenge:

$$\mathfrak{A}_2 + Q + q.$$

Aber nach dem Satze (2) muss:

$$\mathfrak{A}_1 > \mathfrak{A}_2$$

sein. Daher wird die Wärmemenge $\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$ von konstanter Temperatur

zur Arbeit umgewandelt, ohne irgend eine bleibende Veränderung in dem System hervorzurufen. Aber das ist unmöglich, weil das dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widerspricht. Daher kann:

$$\mathfrak{A}_1 > \mathfrak{A}_2$$

und:
$$\varphi\left(S_1, T, \frac{b}{mv}\right) > \varphi\left(S_2, T, \frac{b}{mv}\right)$$
nicht sein.

Fig. 3 macht das oben Gesagte anschaulicher. Die Kurve $AB$ stellt die Gleichung:

$$p = \varphi\left(S_1, T, \frac{b}{mv}\right)$$

und die Kurve $DC$:

$$p = \varphi\left(S_2, T, \frac{b}{mv}\right)$$

dar. Der Arbeitsgewinn des Kreisprozesses $\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$ ist dem Flächeninhalt $ABCDA$ gleich. Weil aber dieser nicht positiv sein kann, kann die Kurve $CD$ nicht unter $AB$ liegen.

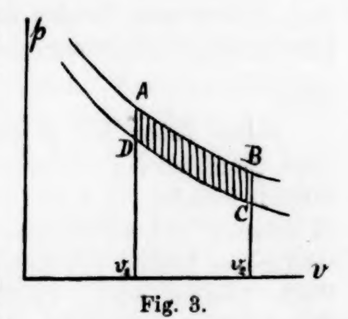


Fig. 3.

Nehmen wir das Gegenteil an, dass wenn:

$$S_1 < S_2,$$

so wäre:
$$\varphi\left(S_1, T, \frac{b}{mv}\right) < \varphi\left(S_2, T, \frac{b}{mv}\right),$$

dann haben wir nur den Kreisprozess in umgekehrter Reihenfolge durchzuführen, um das Perpetuum mobile der zweiten Art zu realisieren.

Daher muss:
$$\varphi\left(S_1, T, \frac{b}{mv}\right) = \varphi\left(S_2, T, \frac{b}{mv}\right),$$

d. i. die Kurve $DC$ muss mit $AB$ zusammenfallen, und weil $S_1$ und $S_2$ beliebige Werte haben können, kann der Partialdruck von $B$ nicht eine Funktion der Konzentration $S$ von $A$ sein. Wenn $S$ klein ist, findet die Gleichung:
$$p = RTC$$
durch die Erfahrung ihre Bestätigung; und obiger Beweisführung nach muss sie auch gelten, selbst wenn $S$ sehr gross ist.

Eine Wand, welche für einen Dampf durchlässig ist, muss für denselben Stoff im flüssigen Zustande auch durchlässig sein, weil die sich in Berührung mit der Wand befindende Flüssigkeit wenigstens ihren Dampf durch die Wand hindurchschickt. Folglich können wir obige Beweisführung auch auf den osmotischen Druck, welcher nichts anderes als der Partialdruck des gelösten Stoffes ist, anwenden.

Wenn in der zweiten Operation der Dampf zur Flüssigkeit kondensiert wird, dann bedeutet $q$ die innere Verdampfungswärme, welche natürlich sehr gross ist. Jetzt bedeutet $S_1$ die Konzentration des Dampfes von $A$ und $S_2$ die der Flüssigkeit. Doch kann der ganze Kreisprozess in derselben Weise durchgeführt werden, und so muss auch in diesem Falle:

$$\varphi(S_1, C, T) = \varphi(S_2, T, C)$$

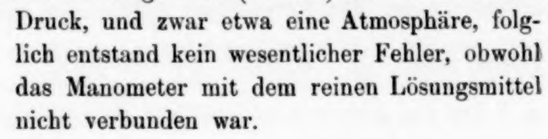
sein. Daher muss für den osmotischen Druck einer Gaslösung in einer Flüssigkeit die Gleichung:

$$p = RTC$$

gelten.

Bisher haben wir $B$ nur als Gas betrachtet. Aber wir können diese Beschränkung aufheben. Wenn ein Stück Kampfer sich neben Alkohol befindet, wird sein Dampf von der Flüssigkeit absorbiert, und da entsteht eine alkoholische Lösung des Kampfers. Nun ist diese so entstandene Lösung mit derjenigen völlig identisch, die auf gewöhnliche Weise bereitet wird. Theoretisch betrachtet haben alle festen und flüssigen Stoffe einen Dampfdruck, welcher allerdings unwahrnehmbar klein sein kann. Daher können alle Lösungen als Dampflösungen aufgefasst werden; und es muss der osmotische Druck von irgend einer Lösung, ohne Rücksicht auf den ursprünglichen Zustand des gelösten Stoffes, dem Gasgesetze folgen.

Wenn wir uns den Kolben in dem Apparat Fig. 2 als unbeweglich denken, so haben wir den Pfefferschen osmotischen Apparat. In den wirklichen Versuchen hatte das Lösungsmittel (Wasser) immer konstanten



Druck, und zwar etwa eine Atmosphäre, folglich entstand kein wesentlicher Fehler, obwohl das Manometer mit dem reinen Lösungsmittel nicht verbunden war.

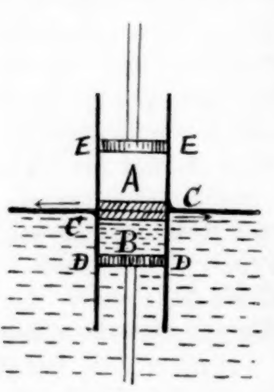


Fig. 4.

## II. Henrys Gesetz.

van't Hoff, Lord Rayleigh und einige andere leiteten das Gesetz des osmotischen Druckes aus dem Henryschen Absorptionsgesetze her. Sie betrachteten letzteres vorläufig als ein unabhängiges Gesetz. Nun ist es möglich zu zeigen, dass dieses Gesetz eine notwendige Folgerung aus dem Gasgesetze ist, weil es in folgender Weise leicht aus dem van't Hoffschen Gesetze abgeleitet werden kann. Im Cylinder $A$

(Fig. 4) befindet sich ein Gas, im Cylinder $B$ eine Lösung des Gases. $CC$ sind doppelte semipermeable Wände, welche für das Gas durchlässig sind. $DD$ ist ein für das Lösungsmittel durchlässiger Kolben, und $EE$ ist ein einfacher Kolben. Durch Querschiebung kann die Verbindung zwischen beiden Cylindern unterbrochen werden. Mit diesem Apparate werden folgende Operationen ausgeführt. Erstens: in $B$ befindet sich 1 Mol Gas als Lösung, dessen Konzentration $C_1$ ist. Der Kolben $EE$ wird mit $CC$ in Berührung gebracht. Danach wird der Kolben $DD$ emporgeschoben. Die Operation muss so ausgeführt werden, dass die Konzentration der Lösung unverändert bleibt und die Bedingungen der Reversibilität nicht gestört werden. Wenn die Operation vollendet ist, haben wir in $A$ 1 Mol des freien Gases. Sei $\lambda_1$ der Absorptionskoëffizient (Ostwald) des Gases in der Flüssigkeit, so muss das befreite Gas die Konzentration $C_1/\lambda_1$ haben. Die auf dem Kolben $DD$ geschehene und die bei $EE$ geleistete Arbeit sind gleich in Grösse, nämlich $RT$, so dass kein Arbeitsgewinn oder Verlust stattfindet. Zweitens: wir setzen voraus, dass der Absorptionskoëffizient bei verschiedener Konzentration des Gases verschieden sei. Die Verbindung zwischen den Cylindern wird unterbrochen und das Gas in $A$ komprimiert, bis sein Absorptionskoëffizient $\lambda_2$ wird. Die Lösung, welche mit so komprimiertem Gase im Gleichgewicht sein kann, hat die Konzentration $C_2$. Nun wird die Verbindung wieder hergestellt und das Gas nach $B$ als Lösung übertragen. Auch bei dieser Operation findet weder Gewinn, noch Verlust an Arbeit statt. Endlich wird der Lösung gestattet, sich auszudehnen, bis ihre Konzentration $C_1$ wird, und so wird der Kreisprozess vollendet. Die für Komprimierung des Gases notwendige Arbeit ist:

$$RT \log \frac{\frac{C_2}{\lambda_2}}{\frac{C_1}{\lambda_1}} = RT \log \frac{C_2}{C_1} + RT \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

und die durch die Ausdehnung der Lösung gewonnene Arbeit ist:

$$RT \log \frac{C_2}{C_1}.$$

Der ganze Kreisprozess wird isothermisch und reversibel ausgeführt, und so kann natürlich kein Arbeitsgewinn oder -verlust entstehen. Daher muss:

$$RT \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0$$

oder:

$$\lambda_1 = \lambda_2$$

d. h. der Absorptionskoëffizient bleibt konstant für verschiedene Konzentration des Gases und der Lösung.

### III. Das Verteilungsgesetz.

Derselbe Apparat kann für die Ableitung des Verteilungsgesetzes benutzt werden. In *A* (Fig. 4) befindet sich das erste und in *B* das zweite Lösungsmittel. *CC* ist nur für den gelösten Stoff, während *DD* und *EE* für die Lösungsmittel durchlässig sind. Die Beweisführung ist der obigen ganz ähnlich, und es ist leicht zu zeigen, dass der Verteilungskoëffizient für verschiedene Konzentrationen der Lösungen konstant sein muss. Freilich ist das Henrysche Gesetz nur ein spezieller Fall des Verteilungsgesetzes.

Zum Schluss möchte ich nicht unterlassen, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Ostwald, dafür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, dass er so liebenswürdig war, meine Arbeit einer endgültigen Prüfung zu unterziehen.

---

# Ableitung der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissociationsgemische.

Von

**K. Ikeda.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Hinsichtlich der umkehrbaren Reaktion der ersten Ordnung:

$$n_1 A_1 \rightleftarrows n_2 A_2$$

giebt es zwei ideale Lösungsmittel. Das, in welchem $A_1$ in beliebiger Konzentration mit $A_2$ in verschwindend kleiner Konzentration koëxistieren kann, nennen wir das ideale Lösungsmittel erster Art; und das, in welchem das entgegengesetzte Verhältnis stattfinden kann, nennen wir das Lösungsmittel zweiter Art. In einer Benzollösung hat Essigsäure die Molekularformel $(C_2H_4O_2)_2$, während in einer wässerigen Lösung sie einfach $C_2H_4O_2$ ist. Daher nähert bezüglich der Reaktion:

$$(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2C_2H_4O_2$$

Benzol dem idealen Lösungsmittel erster und Wasser dem zweiter Art, obgleich für letzteres sehr unvollkommen, weil darin eine weitere Dissociation auf $C_2H_3O_2'$ und $H^{\cdot}$ in einem nicht zu vernachlässigenden Grade eintritt. Im idealen Lösungsmittel müssen wir alle anderen Reaktionen innerhalb verschwindend enger Grenzen als beschränkt auffassen. Mit der Annahme der idealen Lösungsmittel werden die einzelnen chemischen Gattungen isolierbar, und infolgedessen kann man ebenso anschauliche Ableitung der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für solche Gemische geben, wie van't Hoff in seinen vortrefflichen Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie für das System:

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HCl + O_2$$

und ähnliche gegeben hat. Freilich hat auch Nernst in seiner theoretischen Chemie dieselbe Möglichkeit angedeutet. Doch ist es nicht überflüssig, eine ausführliche Beweisführung zu geben.

Wenn wir das Vakuum oder vielleicht genauer den Äther als ein Lösungsmittel ansehen, so können wir ein Gas als eine Lösung be-

trachten. Wir machen diese Voraussetzung nur, um die Widerholung der formal ganz ähnlichen Beweisführung sowohl für Gase, als auch für Lösungen zu vermeiden.

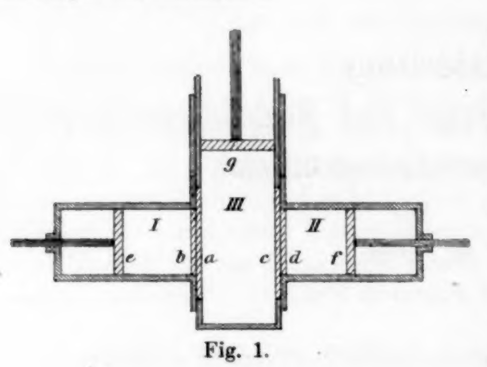


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt einen idealen Apparat, der aus drei Cylindern I, II und III besteht. Im Cylinder III befindet sich das Reaktionsgemisch in einem beliebigen Lösungsmittel (3). Der Cylinder I enthält das ideale Lösungsmittel (1) erster und der Cylinder II dasjenige zweiter Art (2). *a* und *b* sind nur für $A_1$ durchlässige semipermeable Wände, während *c* und *d* nur für $A_2$ durchlässig sind. *e*, *f* und *g* sind semipermeable Kolben, die nur die Lösungsmittel durchlassen. Durch Emporhebung von III können die Verbindungen zwischen den drei Cylindern unterbrochen werden. Der Verteilungskoëffizient von $A_1$ zwischen den Lösungsmitteln (1) und (3) ist $r_1$ und derjenige von $A_2$ zwischen (2) und (3) ist $r_2$. Sind nun $p_1$ und $p_2$ die osmotischen Drucke von $A_1$ und $A_2$ im Cylinder III, so muss $r_1 p_1$ der osmotische Druck von $A_1$ in I und $r_2 p_2$ derjenige von $A_2$ in II sein, damit die Lösungen in den drei Cylindern im Gleichgewicht bleiben. Wir setzen voraus, dass I $n_1$ Mole von $A_1$ und II nur verschwindend kleine Menge von $A_2$ enthält. Mit diesem Apparate führen wir nun folgende sechs Operationen bei konstanter Temperatur aus, und zwar derart, dass der Gleichgewichtszustand nie merklich gestört wird, damit die Prozesse durchaus umkehrbar sein können.

(I.) Durch Hineinschieben des Kolbens *e* werden $n_1$ Mole von $A_1$ allmählich in den Cylinder III hineingetrieben. Aber die Zunahme der Konzentration von $A_1$ in III muss eine Zunahme der Konzentration von $A_2$ hervorrufen, weil sonst von einem stabilen Gleichgewicht zwischen beiden chemischen Gattungen keine Rede sein kann. Daher müssen $n_2$ Mole von $A_2$ in den Cylinder II eindringen, in dem sie den Kolben *f* vorwärtstreiben, während das System in III im ganzen unverändert bleibt. Bei dieser Operation beträgt der Arbeitsverlust $n_1 RT$, der Arbeitsgewinn $n_2 RT$ und die absorbierte Wärmemenge $Q$. Jetzt werden die Verbindungen zwischen den Cylindern unterbrochen.

(II.) Der Kolben $g$ wird so weit hineingeschoben, bis der partielle osmotische Druck von $A_1$ auf $p'_1$ und der von $A_2$ auf $p'_2$ zunimmt; der Arbeitsverlust beträgt $\mathfrak{A}$.

(III.) $A_2$ im Cylinder II wird komprimiert, bis sein osmotischer Druck auf $r_2 p'_2$ steigt. Die dazu notwendige Arbeit ist:

$$n_2 R T \log \frac{p'_2}{p_2}.$$

(IV.) Jetzt werden die Verbindungen zwischen den Cylindern wieder hergestellt, und $n_2$ Mole von $A_2$ aus Cylinder II nach III getrieben. Dann müssen $n_1$ Mole von $A_1$ von III aus nach I eindringen und den Kolben $e$ vor sich hertreiben. Bei dieser Operation beträgt der Arbeitsverlust $n_2 RT$, der Arbeitsgewinn $n_1 RT$ und die abgegebene Wärmemenge $Q$. Die Verbindungen zwischen den Cylindern werden nochmals unterbrochen.

(V.) Jetzt lässt man $A_1$ sich in I ausdehnen, bis sein osmotischer Druck wieder auf den initialen Wert $r_1 p_1$ herabgesunken ist. Der Arbeitsgewinn beträgt:

$$n_1 R T \log \frac{p'_1}{p_1}.$$

(VI.) Zuletzt wird dem Gemisch in III ermöglicht, sich auszudehnen, bis der partielle osmotische Druck von $A_1$ auf $p_1$ und der von $A_2$ auf $p_2$ wieder abnimmt. Der Arbeitsgewinn ist $\mathfrak{A}$. Die Cylinderverbindungen werden wieder hergestellt, und das ganze System befindet sich genau im anfänglichen Zustande.

Der Kreisprozess ist reversibel und wird isothermisch durchgeführt. Daher darf er im ganzen keinen Arbeitsgewinn oder -verlust haben. Sowohl die Energieveränderung in der ersten und vierten Operation, als auch die in der zweiten und sechsten heben einander auf. Also bleiben nur der Arbeitsverlust in der dritten Operation und der Arbeitsgewinn in der fünften zurück, und diese müssen einander gleich sein. Daher:

$$n_1 \log \frac{p'_1}{p_1} = n_2 \log \frac{p'_2}{p_2},$$

oder:

$$\frac{p'^{n_2}_2}{p'^{n_1}_1} = \frac{p_2^{n_2}}{p_1^{n_1}} = K' = \text{Konst.}$$

Wenn wir mit $C_1$ die Konzentration von $A_1$ und mit $C_2$ diejenige von $A_2$ zeigen, so haben wir:

$$\frac{C_2^{n_2}}{C_1^{n_1}} = (RT)^{n_2 - n_1} K' = K.$$

Bei konstanter Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante $K$ unveränderlich.

Bevor wir zur Ableitung der Reaktionsisochore schreiten, ist es notwendig zu untersuchen, wie der Verteilungskoëffizient $r$ mit der Temperatur variiert. Dazu bedienen wir uns eines Cylinders (Fig. 2) mit einer Scheidewand $h$. Unter $h$ befindet sich ein Lösungsmittel (1) und über $h$ ein anderes (3). Der gelöste Stoff $A$ kann durch die Scheidewand durchgehen, aber die Lösungsmittel nicht. Zunächst setzen wir voraus, dass der nur für das Lösungsmittel (3) durchlässige Kolben $i$ mit $h$ in Berührung ist, damit alle $n$ Mole von $A$ sich im Lösungsmittel (1) befinden. Ist $p_0$ der Druck, welchen man auf den Kolben $i$ ausüben muss, so ist der osmotische Druck in (1) $rp_0$, und wenn $v_0$ das Volumen von (1) ist:

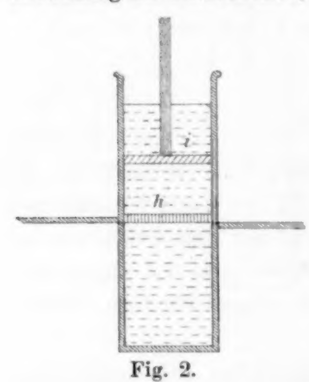


Fig. 2.

$$rp_0v_0 = nRT. \qquad (\alpha)$$

Dringt etwas von $A$ durch $h$ ins Lösungsmittel (3) ein, in dem es das Volumen $v$ einnimmt mit osmotischem Druck $p$, so haben wir:

$$pv + rpv_0 = nRT,$$

oder:

$$p = \frac{nRT}{rv_0 + v}.$$

Bedeutet $p_1$ und $v_1$ den Druck und das Volumen eines Mol von $A$ in (3), so muss:

$$p_1v_1 + rp_1v_0 = nRT. \qquad (\beta)$$

Weil aber:

$$p_1v_1 = RT,$$

so:

$$rp_1v_0 = (n-1)RT. \qquad (\gamma)$$

Teilen wir beide Seiten von ($\alpha$) und ($\beta$) durch diejenigen von ($\gamma$), so haben wir:

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{rv_0 + v_1}{rv_0} = \frac{n}{n-1}. \qquad (\delta)$$

Die Arbeit, welche durch das Eindringen eines Mols von $A$ in (3) gewonnen wird, ist von $r$ unabhängig und beträgt:

$$\int_0^{v_1} p\,dv = \int_0^{v_1} \frac{nRT}{rv_0 + v}\,dv = nRT \log \frac{rv_0 + v}{rv_0} = nRT \log \frac{n}{n-1}.$$

In dieser Berechnung haben wir das Volumen $v_0$ von der Menge von $A$ als unabhängig betrachtet, und weil wir uns nur mit verdünnter

Lösung beschäftigen, kann diese Annahme keinen wesentlichen Fehler verursachen. In ähnlicher Weise ignorieren wir die kleinen Volumenveränderungen, welche durch Temperaturzunahme in den Flüssigkeiten hervorgerufen werden. Die beim Übergang eines Mols von $A$ aus (3) in (1) abgegebene Wärmemenge $s$ betrachten wir auch von der Temperatur als unabhängig. Bei Temperaturen $T + dT$ und $T$ führen wir folgende drei Operationen aus.

(I.) Bei $T + dT$ geht ein Mol von $A$ aus (1) in (3). Der Arbeitsgewinn beträgt:

$$\mathfrak{A}_1 = nR(T + dT) \log \frac{n}{n-1},$$

und die absorbierte Wärmemenge:

$$s + \mathfrak{A}_1.$$

Ferner haben wir:

$$\left(r + \frac{\partial r}{\partial T} dT\right)\left(p_0 + \frac{\partial p_0}{\partial T} dT\right) = nR(T + dT)$$

und weil:

$$\frac{r p_0}{T} = \frac{\left(r + \frac{\partial r}{\partial T} dT\right)\left(p_0 + \frac{\partial p_0}{\partial T} dT\right)}{T + dT} = \frac{nR}{v_0},$$

so muss:

$$p_0 + \frac{\partial p_0}{\partial T} dT = \frac{r}{r + \frac{\partial r}{\partial T} dT} \frac{T + dT}{T} p_0.$$

Das Verhältnis, welches durch die Gleichung ($\delta$) gegeben ist, muss für alle Temperaturen gelten, daher:

$$p_1 + \frac{\partial p_1}{\partial T} dT = \frac{r}{r + \frac{\partial r}{\partial T} dT} = \frac{T + dT}{T} p_1.$$

(II.) Dann trennt man die zwei Teile (1) und (3) des Cylinders durch Querschiebung oder einen ähnlichen Kunstgriff und erniedrigt die Temperatur bis auf $T$. Der osmotische Druck eines Mols von $A$ wird dadurch:

$$\frac{r}{r + \frac{\partial r}{\partial T} dT} \frac{T + dT}{T} p_1 \times \frac{T}{T + dT} \frac{r}{r + \frac{\partial r}{\partial T} dT} p_1.$$

Darauf lässt man es sich ausdehnen, so dass der osmotische Druck bis auf den initialen Wert $p_1$ abnimmt. Der Arbeitsgewinn beträgt:

$$\mathfrak{A}_2 = RT\log\frac{\dfrac{r}{r+\dfrac{\partial r}{\partial T}dT}p_1}{p_1} = -RT\frac{\partial \log r}{\partial T}dT.$$

Jetzt werden die zwei Teile des Cylinders wieder in Verbindung gebracht, und sie müssen im Gleichgewicht sein.

(III.) Hiernach wird die ganze Menge von $A$ in (1) hineingedrängt, und der Druck, welchen man auf den Kolben $i$ ausüben muss, steigt von $p_1$ auf $p_0$. Der Arbeitsverlust beträgt:

$$\mathfrak{A}_3 = -nRT\log\frac{n}{n-1}.$$

Zuletzt wird das ganze System auf $T + dT$ erwärmt, und so haben wir den anfänglichen Zustand.

Der durch diesen Kreisprozess bedingte totale Arbeitsgewinn beträgt:

$$\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{A}_3 = nR(T+dT)\log\frac{n}{n-1} - RT\frac{\partial \log r}{\partial T}dT - nRT\log\frac{n}{n-1}$$

$$= -RT\frac{\partial \log r}{\partial T}dT + nR\log\frac{n}{n-1}dT,$$

und die Wärmemenge, welche von $T + dT$ auf $T$ übertragen ist, beträgt:

$$s + nRT\log\frac{n}{n-1}.$$

Daher muss dem zweiten Hauptsatze nach:

$$\frac{-RT\dfrac{\partial \log r}{\partial T}dT + nR\log\dfrac{n}{n-1}}{dT} = \frac{s + nRT\log\dfrac{n}{n-1}}{T},$$

oder:

$$\frac{\partial \log r}{\partial T} = -\frac{s}{RT^2}.$$

Diese Gleichung zeigt, wie der Verteilungskoëffizient mit der Temperatur variiert.

Jetzt können wir zur Ableitung der Reaktionsisochore fortschreiten. Dazu bedienen wir uns nochmals des in Fig. 1 angegebenen Apparates. Das Volumen der Lösung im Cylinder III wird immer konstant gehalten, und die initialen Bedingungen sind folgende: (*a*) die Temperatur $T + dT$, (*b*) der osmotische Druck von $A_1$ in (3) ist $p_1 + \frac{\partial p_1}{\partial T}dT$, (*c*) derjenige von $A_2$ ist $p_2 + \frac{\partial p_2}{\partial T}dT$, (*d*) $n_1$ Mole von $A_1$ im Cylinder I und fast keine von $A_2$ in II, (*e*) der Verteilungskoëffizient von $A_1$ zwischen (1)

und (3) ist $r_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T} dT$ und $(f)$ derjenige von $A_2$ zwischen (2) und (3) ist $r_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T} dT$. Nun führen wir folgende vier Operationen aus.

(I.) Drängen wir aus dem Cylinder I $n_1$ Mole von $A_1$ aus, so werden diese in III zu $n_2$ Molen von $A_2$ umgewandelt und gehen in II hinein. Der Arbeitsverlust beträgt $n_1 R(T + dT)$, und der totale Gewinn ist: $\mathfrak{A}_1 = (n_2 - n_1) R(T + dT)$.
Die Umwandlungswärme $q$ und die Übergangswärme $n_1 s_1$ werden absorbiert, während die Übergangswärme $n_2 s_2$ abgegeben wird. Daher beträgt die aus der Umgebung absorbierte totale Wärmemenge:

$$q + n_1 s_1 - n_2 s_2 + (n_2 - n_1) R(T + dT).$$

(II.) Die Verbindungen zwischen den Cylindern werden unterbrochen und alle Teile auf $T$ abgekühlt. Dadurch nimmt der osmotische Druck von $A_2$ in II von $\left(r_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T} dT\right)\left(p_2 + \frac{\partial p_2}{\partial T} dT\right)$ bis auf:

$$\left(r_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T} dT\right)\left(p_2 + \frac{\partial p_2}{\partial T} dT\right) \frac{T}{T + dT}$$

ab. Dehnt sich die Lösung aus, bis der osmotische Druck $r_2 p_2$ wird, so leistet sie die Arbeit:

$$\mathfrak{A}_2 = n_2 R T \log \frac{\left(r_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T} dT\right)\left(p_2 + \frac{\partial p_2}{\partial T} dT\right) T}{r_2 p_2 (T + dT)}$$

$$= n_2 R T \frac{\partial \log r_2}{\partial T} dT + n_2 R T \frac{\partial \log p_2}{\partial T} dT - n_2 R dT.$$

Jetzt können die Verbindungen zwischen den Cylindern wieder hergestellt werden, ohne das Gleichgewicht zu stören.

(III.) Dann werden $n_2$ Mole von $A_2$ aus II und über III in I übertragen, und zwar als $n_1$ Mole von $A_1$. Der Arbeitsverlust beträgt:

$$\mathfrak{A}_3 = -(n_2 - n_1) R T$$

und die abgegebene Wärmemenge:

$$q + n_1 s_1 - n_2 s_2 + (n_2 - n_1) R T.$$

Wir setzen voraus, dass die Reaktionswärme $q$ auch von der Temperatur unabhängig ist.

(IV.) Darnach werden die Verbindungen wieder unterbrochen, und die Lösung von $A_1$ in I wird komprimiert, bis der osmotische Druck von $r_1 p_1$ auf: $\left(r_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T} dT\right)\left(p_1 + \frac{\partial p_1}{\partial T} dT\right) \frac{T}{T + dT}$

zunimmt. Die dazu notwendige Arbeit ist:

$$\mathfrak{A}_4 = -\left(n_1 R T \frac{\partial \log r_1}{\partial T} d T + n_1 R T \frac{\partial \log p_1}{\partial T} d T - n_1 R d T\right).$$

Zuletzt wird jeder Teil auf $T + dT$ erwärmt, und die Verbindungen werden wieder hergestellt, und so wird der Kreisprozess vollendet.

Der totale Arbeitsgewinn bei dem Kreisprozesse beträgt:

$$\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{A}_3 + \mathfrak{A}_4 = n_2 R T \frac{\partial \log r_2}{\partial T} d T - n_1 R T \frac{\partial \log r_1}{\partial T} d T + $$
$$+ n_2 R T \frac{\partial \log p_2}{\partial T} d T - n_1 R T \frac{\partial \log p_1}{\partial T} d T,$$

und die totale Wärmemenge, welche bei $T + dT$ absorbiert und bei $T$ abgegeben wird, ist:

$$q + n_1 s_1 - n_2 s_2 + (n_2 - n_1) R T,$$

wenn wir von der in Arbeit umgewandelten kleinen Wärmemenge absehen. Daher haben wir nach dem zweiten Hauptsatze:

$$\left(n_2 \frac{\partial \log r_2}{\partial T} - n_1 \frac{\partial \log r_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \log p_2}{\partial T} - n_1 \frac{\partial \log p_1}{\partial T}\right) R T$$
$$= \frac{- n_2 s_2 + n_1 s_1 + q + (n_2 - n_1) R T}{T},$$

aber weil $\frac{\partial \log r}{\partial T} = -\frac{s}{R T^2}$, so muss:

$$\frac{n_2 \partial \log p_2}{\partial T} - \frac{n_1 \partial \log p_1}{\partial T} = \frac{q + (n_2 - n) R T}{R T^2},$$

oder:

$$\frac{\partial \log \frac{p_2^{n_2}}{p_1^{n_1}}}{\partial T} = \frac{q + (n_2 - n_1) R T}{R T^2},$$

oder:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{q}{R T^2}.$$

Um die Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für die Reaktionen, welche nach dem allgemeinen Schema:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots$$

stattfinden, abzuleiten, haben wir nur so viele Cylinder und Lösungsmittel zu nehmen, als es einzelne chemische Gattungen giebt.

Ein Lösungsmittel, in welchem $N_2O_4$ ohne merkliche Dissociation existieren kann, muss dissociierende Kraft haben, die schwächer als diejenige des Äthers ist. Ein solches Lösungsmittel ist vielleicht nicht realisierbar, und deshalb könnte man einen Einwand gegen obige Ableitungen machen. Aber ein absoluter Nichtleiter ist ebenso wenig realisierbar, doch ist der Begriff in der Thermodynamik stets gebraucht.

---

# Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.

Von

**Julius Petersen.**

## II.

Isovaleriansäure.

Kolbe, Ann. der Chemie und Pharmazie **69**, 257 (1849).

Mit dem galvanischen Strom von vier Bunsenschen Elementen elektrolysierte Kolbe eine konzentrierte, wässerige Lösung von Kaliumisovalerianat. Das durch die Elektrolyse ausgeschiedene Öl wurde mittels einer Pipette jede Stunde aufgesogen. Wenn die Säure beinahe verbraucht war, wurde mit frischer Säure aufs neue neutralisiert und die Elektrolyse fortgesetzt, bis hinreichendes Material für die Untersuchung gebildet war. Die entwickelten Luftarten wurden durch verschiedene Waschapparate nach einem Gasometer geleitet.

Das Resultat der Untersuchungen von Kolbe ist, dass durch die Elektrolyse von Kaliumisovalerianat ausser Wasserstoff und Kohlensäure Diisobutyl, ein Ester der Isovaleriansäure — wahrscheinlich Isobutylisovalerianat — und ein Butylen — wahrscheinlich Isobutylen — gebildet werden.

Stellen wir nun den anderen Säuren entsprechend folgende Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2(CH_3)_2CHCH_2COOH = 2(CH_3)_2CHCH_2COO + H_2,$$
$$\text{II.}\quad 2(CH_3)_2CHCH_2COO + H_2O = 2(CH_3)_2CHCH_2COOH + O,$$
$$\text{III.}\quad 2(CH_3)_2CHCH_2COO = [(CH_3)_2CHCH_2]_2 + 2CO_2,$$
$$\text{IV.}\quad 2(CH_3)_2CHCH_2COO = (CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH(CH_3)_2 + CO_2,$$
$$\text{V.}\quad 2(CH_3)_2CHCH_2COO + O = 2(CH_3)_2C:CH_2 + H_2O + 2CO_2$$

als Ausdruck der Elektrolyse auf, müssen wir eben die von Kolbe gefundenen oder wenigstens angedeuteten Verbindungen erwarten, und unter dieser Voraussetzung unternahm ich meine erste Elektrolyse von Kaliumisovalerianat; da es sich aber hierdurch zeigte, dass die Verhältnisse verwickelter waren, musste ich noch zwei Elektrolysen unternehmen. Ich habe also in allem drei Elektrolysen dieser Säure unternommen, be-

ziehungsweise in 400, 547 und 232 Stunden, indem die Zeit für ein Dekompositionsgefäss berechnet wird, während ich in der Regel drei gleichzeitig angewandt habe. Ehe ich indessen zur Beschreibung dieser Versuche übergehe, will ich die angewandte Säure betreffend bemerken, dass sie (Kahlbaums Präparat) ungefähr den richtigen Siedepunkt (ein wenig zu niedrig) zeigte. Durch Untersuchung im Polariskop zeigte sie ein schwaches Drehungsvermögen rechts und enthielt also ein wenig Methyläthylessigsäure. Durch Neutralisation mit Ammoniak von ca. 5 g der Säure und fraktionierte Fällung mit Silbernitrat wurde folgender Silberinhalt gefunden (Silberisovalerianat enthält 51·67 % Silber):

| | g Salz | g *Ag* | % *Ag* |
|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung gab | 0·3243 | 0·1683; | also 51·90 |
| „ zweiter „ „ | 0·3233 | 0·1681; | „ 51·99 |
| „ dritter „ „ | 0·3173 | 0·1643: | „ 51·78 |
| „ vierter „ „ | 0·3020 | 0·1568; | „ 51·92 |
| „ fünfter „ „ | 0·3161 | 0·1645; | „ 52·04 |
| „ sechster „ „ | 0·3042 | 0·1585; | „ 52·10 |
| „ siebenter „ „ | 0·2081 | 0·1103; | „ 53·00 |

Ausser ein wenig Methyläthylessigsäure, die sich hier nicht zu erkennen geben kann, enthält die Säure dann wahrscheinlich ein wenig Essigsäure, deren Bildung durch die Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht zu vermeiden ist, und von welcher die Isovaleriansäure andererseits durch Destillation nicht ganz befreit werden kann.

### Untersuchung des ausgeschiedenen Öls.

Durch Elektrolyse einer 33 prozentigen Lösung des Kaliumsalzes, auf gewöhnliche Weise mit der Stromstärke von $^1/_2$ Amp. ausgeführt, wurde reichliches Öl ausgeschieden; ich bekam so durch die 547 Stunden Elektrolyse ca. 400 ccm Öl ausgeschieden, und dazu waren ca. 800 g Isovaleriansäure verbraucht. Das ausgeschiedene Öl wurde wiederholt mit einer grossen Menge Wasser geschüttelt, in einem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und darauf mit einer Lösung sauren Natriumsulfits hingestellt. Es zeigte sich nämlich, dass das ausgeschiedene Öl nicht ganz unerhebliche Mengen Aldehyd enthielt. Nach einiger Zeit wurde das Öl mit Wasser vollständig vom Natriumsulfit befreit, vom Wasser im Scheidetrichter getrennt und darauf mit Chlorcalcium hingestellt. Nach einem Tage wurde es dann mit folgendem Resultat destilliert:

| | | |
|---|---|---|
| Das Destillat | bis 104° | 15 g |
| „ | zwischen 104° und 115° | 126 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Das Destillat | zwischen | 115° — 160° | 58 g |
| „ | „ | 160° — 166° | 25 |
| „ | „ | 166° — 167° | 3 |
| „ | | bei 167° | 2 |

Das Vorhandensein von Diisobutyl, dessen Siedepunkt 108·5° ist, ist also augenscheinlich und wurde ferner dadurch bewiesen, dass ich beim Kochen jedes der Destillate zwischen 104° und 160° mit alkoholischem Kaliumhydroxyd, nach Verdünnung und Auswaschen mit Wasser samt Entwässern mit Chlorcalcium, stets bei der folgenden Destillation konstant den Siedepunkt 108° bekam. Der besondere Zweck der Untersuchung war demnächst die Bestimmung des Esters. Erst suchte ich dann ausser Zweifel zu stellen, dass überhaupt ein Ester gebildet war. Dieses zeigte sich dadurch, dass eine Verseifung durch Erwärmen der vollständig neutralen Flüssigkeit von jedem der Destillate über 108° mit alkoholischem Kaliumhydroxyd stattfand, indem sich durch Zurücktitrieren ein grösserer oder kleinerer Verbrauch von Kaliumhydroxyd zeigte. Vorausgesetzt, dass der Ester, der sich also hier findet, Isobutylisovalerianat oder eine damit isomere Verbindung ist, kann man die Menge desselben in den verschiedenen Destillaten leicht berechnen, nämlich durch Division der Verseifungszahl mit 3·55. Man bekommt so, indem die Verseifungszahl des Butylvalerianats 355 ist, die Menge des Esters in Prozenten ausgedrückt. Ich fand im

| Destillate | Die Verseifungszahl | % Ester |
|---|---|---|
| 115—160° | 123·5 | 34·8 |
| 160—166° | 199·5 | 56·2 |
| 166—167° | 291 | 82·0 |
| 167° | 318 | 89·6 |

Es ist mir also nicht gelungen, den Ester zu isolieren. Um ihn zu identifizieren, war deshalb nichts anderes zu thun, als ihn zu verseifen und demnächst Säure und Alkohol jedes für sich zu identifizieren.

Zu dem durch die Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd gewonnenen Kaliumsalze wurde erst Salpetersäure bis zu saurer Reaktion zugesetzt, darauf Ammoniak im Überschuss, und nach dem Verdunsten des Überschusses von Ammoniak, mit Silbernitrat gefällt. Die ausgefällten Silbersalze (worin sich etwas Silberchlorid wegen des Chlorinhaltes des Kaliumhydroxyds befand) wurden mit Wasser ausgekocht, und nach Filtrieren und Stehenlassen krystallisierte dann das Silbersalz in reichlicher Menge aus. Zwei Silberbestimmungen wurden ausgeführt:

| I. | II. | Als $C_4H_9COOAg$ berechnet |
|---|---|---|
| 51·63% | 51·69% | 51·67 % *Ag* |

| | | |
|---|---|---|
| I. | 0·2940 g Silbersalz gab durch Glühen | 0·1518 g *Ag* |
| II. | 0·4682 g „ „ „ „ | 0·2420 g „ |

Dass die Säure eine Valeriansäure ist, scheint also ausser allem Zweifel zu sein, und dass sie Isovaleriansäure ist, wurde durch die Löslichkeit des Calciumsalzes in Wasser bewiesen.

Um den Alkohol des Esters zu identifizieren, versuchte ich Verseifung mit einer wässerigen Lösung reinen Natriumhydroxyds, da es von vornherein aufgegeben werden musste, einen eventuellen Butylalkohol vom Weingeist zu trennen, wenn die Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd ausgeführt wurde. Es zeigte sich indessen, dass eine solche Verseifung ausserordentlich langsam vor sich ging. Zwei Proben wurden in zwei Stunden bis zu ca. 120° erwärmt, ohne dass Verseifung so zu sagen stattgefunden hatte. Der Versuch wurde dann mit derselben Portion wiederholt aber bei 160° und in ca. 12 Stunden. Es gelang nun, aus der wässerigen Lösung durch Destillation und Zusatz von festem Kaliumkarbonat zum Destillate ca. 1 ccm von dem Alkohol ausgeschieden zu bekommen. Dass er bei einer Temperatur, die unter 100° war, überdestillierte, wurde konstatiert, ein fester Siedepunkt konnte aber nicht bestimmt werden; doch zeigte es sich durch Destillation aufs neue über festem Kaliumkarbonat, dass der Siedepunkt höchstens 85° sein konnte. Der Alkohol wurde nun in ca. 50 ccm Wasser aufgelöst (die Lösung wurde doch nicht ganz klar), 2 g Kaliumdichromat und 3 g Schwefelsäure wurden zugesetzt und das Ganze in einer kleinen Kochflasche mit aufgesetztem Rückflusskühler in drei Stunden zu ganz schwachem Sieden erwärmt. Die Lösung wurde darauf in eine Retorte gegossen und die gebildete Säure abdestilliert. Das Destillat wurde mit frisch gefälltem und vollständig ausgewaschenem Silberoxyd digeriert, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter schwachem Sieden. Nach Filtrieren und Stehenlassen krystallisierte ein Silbersalz aus, welches sich unter dem Mikroskop ganz gleichartig zeigte, aus nadelförmigen Krystallen bestehend. In diesem Salze wurde auf gewöhnliche Weise eine Silberbestimmung ausgeführt, wodurch 0·1263 g Silbersalz 0·0821 g Silber gaben, oder 65·00 % *Ag*, während Silberacetat 64·67 % *Ag* enthält.

Die Mutterlauge von diesem Salze wurde zur Trockne eingedampft und das Silbersalz geglüht. 0·4667 g Silbersalz gab 0·2991 g Silber, oder 64·09 % *Ag*.

Das Oxydationsprodukt ist also durch und durch Essigsäure, vielleicht mit ganz wenig höheren homologen Säure gemischt. Das Ganze würde stimmen, wenn man annähme, dass der Butylalkohol, den man hier erwarten musste, Trimethylkarbinol wäre. Das Hydrat dieses Alkohols siedet bei 80° und giebt bei der Oxydation fast ausschliesslich

Essigsäure, von einer unerheblichen Menge Isobuttersäure begleitet. Ferner stimmt hiermit der Umstand, dass die Ester des Trimethylkarbinols schwierig zu verseifen sind, wenigstens mit wässerigen Alkalien. Um weiter die Verhältnisse zu untersuchen, wurden die elektrolysierten Lösungen nach beendeter Elektrolyse einer Destillation unterworfen, indem man hier den Verhältnissen bei den früher untersuchten fetten Säuren entsprechend den Alkohol erwarten musste.

Die elektrolysierte Lösung von der zweiten Elektrolyse (547 Stunden) wurde erst auf dem Wasserbad, dann auf dem Sandbad erwärmt, bis das Destillat durch Zusatz festen Kaliumkarbonats nichts mehr ausschied. Zu dem gesammelten Destillat wurde festes Kaliumkarbonat gesetzt und die ausgeschiedene Schicht vom Wasser getrennt. Demnächst wurde in einem kleinen Fraktionskolben über festem Kaliumkarbonat destilliert; die Temperatur erreichte 93°. Indessen gab das Destillat kräftige Aldehydreaktion, weshalb es mit einer Lösung sauren Natriumsulfits behandelt, dann aufs neue ausgeschieden und wieder über Kaliumkarbonat destilliert wurde. Die Ausbeute war ca. 5 g mit dem Siedepunkt 82—88°, und das Destillat gab keine Aldehydreaktion. Der Alkohol zeigte sich in ganz wenig Wasser löslich bis auf einzelne Tropfen, die sich auch nicht durch weiteren Zusatz von Wasser lösten und deshalb wahrscheinlich aus Diisobutyl bestehen, was auch den etwas zu hohen Siedepunkt erklären kann. Schon das Lösungsverhältnis zum Wasser schliesst aus, dass sich wesentliche Mengen von Butylalkohol oder Isobutylalkohol hier finden können, da diese respektiv 12 und 10·5 Teile Wasser zum Lösen brauchen. Die Lösung wurde jetzt bis zu 75 ccm verdünnt, demnächst wurden 15 g Kaliumdichromat und 24 g Schwefelsäure zugesetzt und die Oxydation wie gewöhnlich ausgeführt. Dann wurde das Silbersalz gebildet und zwei Silberbestimmungen mit folgendem Resultat ausgeführt:

0·3925 g Silbersalz gaben 0·2525 g Silber oder 64·33% *Ag*
0·4718 g „ „ 0·3053 g „ „ 64·71 „ .

Durch Wiederholung dieser Versuche mit den anderen Lösungen bekam ich dasselbe Resultat. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der Alkohol Trimethylkarbinol ist. (Dass vom gewöhnlichen Äthylalkohol nicht die Rede sein kann, wurde durch die allgemeinen Prüfungen leicht dargethan.)

Es ist früher öfters erwähnt worden, dass verschiedene Destillate Aldehydreaktion gaben. Um näher nachzuweisen, welcher Aldehyd hier gebildet war, wurde eine grössere Menge umdestilliertes Diisobutyl, welches starke Aldehydreaktion gab, mit reichlichem Wasser und ausge-

waschenem Silberoxyd bei schwacher Wärme mehrere Tage unter häufigem Schütteln hingestellt. Die Flasche, in welcher die Operation vorgenommen, wurde nach und nach mit einem sehr schönen Silberspiegel ganz überzogen, und da die wässerige Lösung vom Diisobutyl ausgeschieden wurde, zeigte es sich, dass reichliches Silbersalz in der Lösung war. Indessen war noch viel Aldehyd darin, weshalb ein Versuch, zur Krystallisation einzudampfen, starkes Ausscheiden von Silber gab. Es wurde dann mehr Silberoxyd zugesetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und jetzt mit Wasser ausgekocht. Dieser Auszug gab nach längerem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ein Silbersalz in blätterigen Krystallen. Eine Silberbestimmung gab folgendes Resultat: 0·1751 g Silbersalz gaben 0·0969 g Silber oder 55·34 $^0/_0$ *Ag*.

Da nun Silberbutyrat 55·38$^0/_0$ *Ag* enthält, und da ferner das Silberisobutyrat in blätterigen Krystallen krystallisiert, während das Silbersalz der normalen Säure in Nadeln krystallisiert, ist es also Isobutyraldehyd, welcher hier während der Elektrolyse gebildet wird. Man darf deshalb annehmen, dass während der Elektrolyse ein wenig Isobutylvalerianat gebildet ist, dieses aber zum grössten Teil verseift und der freigemachte Isobutylalkohol wieder zum Aldehyd oxydiert worden ist. Man kann vielleicht in diesem eine Erklärung dafür finden, dass das Trimethylkarbinol immer einen etwas zu hohen Siedepunkt zeigte, selbst wenn es von Diisobutyl befreit war, und für das zu niedrige Resultat der Silberbestimmung Seite 298, nämlich 64·09 $^0/_0$ *Ag*, welches letztere indessen sich aus der Beschaffenheit der Oxydationsprodukte des Trimethylkarbinols selbst zum Teil erklärt. Wird nämlich durch die Elektrolyse Isobutylvalerianat gebildet und dieser Ester nicht vollständig verseift, ebenso wenig wie der freigemachte Alkohol vollständig zum Aldehyd oxydiert wird, dann muss im Trimethylkarbinol, ob es durch Verseifung des Esters oder durch Destillation der elektrolysierten Lösungen isoliert wird, eine geringe Menge Isobutylalkohol da sein, welcher eine Erhöhung des Siedepunktes hervorrufen wird. Ferner wird ein Gehalt von Isobutylalkohol im Trimethylkarbinol bewirken, dass durch dessen Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine geringe Menge Isobuttersäure gebildet wird, welche sich wieder dadurch zeigen wird, dass der Silbergehalt der Silbersalze etwas niedriger als der des Silberacetats gefunden wird. Nun ist namentlich die eine der Silberbestimmungen so niedrig, dass der Fehler nicht innerhalb der Grenzen des wahrscheinlichen Versuchsfehlers liegen kann, nämlich die auf Seite 298 erwähnte Bestimmung. Dieses ist aber gerade auch das einzige der Silbersalze, welches nicht auskrystallisiert ist, indem hier die Mutterlauge von dem

erst auskrystallisierten Salze zur Trockne eingedampft ist, wonach die Silberbestimmung im Eindampfungsrückstand ausgeführt ist. Wegen dieses Verfahrens sollte man ein etwas zu hohes Resultat erwarten, da das Silberacetat durch ein solches Eindampfen eine geringe Zersetzung erleidet. Wenn das Resultat nichts desto weniger niedriger als bei irgend einer anderen Bestimmung wird, dann wird man dieses ganz sicher einem kleinen Gehalt von Silberisobutyrat zuschreiben können.

Das durch die Elektrolyse des Kaliumisovalerianats ausgeschiedene Öl besteht also aus: Diisobutyl, Trimethylisovalerianat (von einer geringen Menge Isobutylisovalerianat begleitet) samt ein wenig Isobutyraldehyd. Infolge der Verseifung des Esters findet sich deshalb in der elektrolysierten Lösung Trimethylkarbinol (von einer geringen Menge Isobutylalkohol begleitet).

**Untersuchung der entwickelten Gasarten.**

Die entwickelten Gase, die, wie zufolge den Untersuchungen von Kolbe angenommen werden musste, ausser Wasserstoff und Kohlensäure noch Isobutylen enthalten, wurden durch Brom geleitet, um auf gewöhnliche Weise durch das Bromid das Olefin zu identifizieren. Es wurden auch reichliche Mengen eines Bromids durch eine solche lange dauernde Elektrolyse gebildet; ich bekam so durch die Elektrolyse in 547 Stunden 450 g Bromid gebildet (vor der Destillation im unreinen Zustande gewogen). Nach dem Waschen und Entwässern der durch die erste Elektrolyse gebildeten Bromide wurde demnächst die Destillation auf gewöhnliche Weise in einer allgemeinen Retorte vorgenommen, indem ich erwartete, dass das Bromid bei dem Siedepunkt des Isobutylenbromids, 149°, überdestillieren würde. Indessen zeigte es sich, dass wohl ein beträchtlicher Anteil der Bromide in der Nähe dieser Temperatur überdestillierte, dass aber noch mehr als die Hälfte zurück war. Die Destillation wurde zu Ende gebracht, indem verschiedene Fraktionen bis zu ca. 170° aufgesammelt wurden. Es war also augenscheinlich, dass mehr als ein Bromid gebildet war. Um nun zu entscheiden, ob hier von isomeren Verbindungen die Rede war, oder ob es ganz verschiedene Bromide waren, unternahm ich einige Brombestimmungen in den verschiedenen Destillaten. Diese Brombestimmungen wurden durch Glühen mit Marmorkalk in einem kleinen, engen Verbrennungsrohr ausgeführt. Nach dem Glühen wurde in Salpetersäure gelöst und die Brommenge dann nach Volhards Methode bestimmt.

Das Butylenbromid enthält 74·07 % Br.; ich fand:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | In einem Destillate | 147—155° | 74·51% $Br$ |
| II. | „ „ | 155—162° | 73·39 |
| III. | „ „ | 162—170° | 74·15 |
| IV. | Im anderen Destillate | 160—170° | 73·91 |

I. 0·2737 g Bromid verbrauchten nach dem Glühen 13·48 ccm einer Lösung von Silbernitrat, von welcher 10 ccm 0·15129 g Brom entsprachen.

II. 0·3387 g Bromid verbrauchten 16·43 ccm Silberlösung

III. 0·3950 g „ „ 19·36 „ „

IV. 0·2665 g „ „ 13·02 „ „

Hier ist also nur die Rede von Butylenbromiden, und wahrscheinlich ist das eine Isobutylenbromid. Nun soll Isobutylenbromid durch Erwärmen mit 20 Raumteilen Wasser bis zu 150° Isobutyraldehyd geben; ich erwärmte deshalb in kleinen Portionen in einem zugeschmolzenen Rohre eine grössere Menge des zuerst überdestillierten Bromids mit 20 Raumteilen Wasser zu der angegebenen Temperatur und destillierte demnächst auf dem Wasserbad einen Teil der Flüssigkeit ab. Das Destillat gab kräftige Aldehydreaktion und wurde deshalb mit Silberoxyd auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, und nach dem Filtrieren schied sich dann unter dem Abkühlen ein blätteriges, krystallinisches Silbersalz aus, welches nach dem Trocknen zu konstantem Gewicht analysiert wurde. Ich fand 55·68% $Ag$ (berechnet als Silberbutyrat: 55·38% $Ag$), indem: 0·1724 g Silbersalz durch Glühen 0·0960 g Silber gaben.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass durch die Elektrolyse Isobutylen gebildet wird; es wird aber ausserdem wenigstens noch ein anderes Butylen gebildet, was die Destillation der Bromide zeigte. Ich versuchte dann in einer anderen Portion der Bromide durch sorgfältiges Fraktionieren die Bromide zu trennen. Ich erreichte:

| | | |
|---|---|---|
| Das Destillat | bis 145° | 10 g |
| „ | von 145—150° | 100 |
| „ | „ 150—156° | 64 |
| „ | „ 156—160° | 102 |

Schon die Resultate dieser Destillation führen den Gedanken auf $\beta$-Butylenbromid, $CH_3CHBrCHBrCH_3$, hin, dessen Siedepunkt 158° ist. Wenn aber die durch die Elektrolyse gebildeten Butylene aus einem Gemisch von Isobutylen und $\beta$-Butylen beständen, müsste man sie dadurch scheiden können, dass man die Luftarten zuerst durch Schwefelsäure (2 Raumteile Schwefelsäure + 1 Raumteil Wasser), worin Isobutylen absorbiert wird, und darauf durch Brom, worin der Rest der Olefine gebunden wird, leitete. Das so gebildete Bromid sollte dann,

wenn das Gemisch das angenommene war, den Siedepunkt 158° zeigen. Um dieses zu prüfen, führte ich dann die dritte Elektrolyse aus, und die Richtigkeit der Annahme wurde vollständig bewiesen. Die Elektrolyse dauerte 232 Stunden und würde, nach der Ausbeute der Bromide der früheren Elektrolysen berechnet, eine gesamte Ausbeute von 190 g Bromiden gegeben haben. Jetzt, da gewissermassen alles Isobutylen in der Schwefelsäure absorbiert wurde, wurden 115 g fast reines β-Butylenbromid gebildet, welches, nachdem eine Kleinigkeit überdestilliert war, den richtigen Siedepunkt zeigte.

Übrigens erreichte ich einen neuen Beweis des Vorhandenseins von Isobutylen, indem in der Absorptionsflasche über der Schwefelsäure ein Öl ausgeschieden wurde, welches sich, von der Schwefelsäure getrennt, gereinigt und entwässert, als Triisobutylen zeigte.

In Betreff der Bromide soll nur noch erwähnt werden, dass ich durch die Bestimmung ihres spezifischen Gewichts gefunden habe, dass das spezifische Gewicht des Isobutylenbromids bei 19° 1·84 ist, während Linnemann[1]) 1·798 bei 14° angiebt. Für die Bestimmung wurden 98 g Bromide von dem Siedepunkt 147—149° angewandt.

Aus den oben erwähnten Untersuchungen geht also hervor, dass die Gleichungen Seite 295 wohl richtig sind, aber doch so suppliert werden müssen, dass es hervorgehoben wird, dass IV vorzüglich verläuft:

IV. $2(CH_3)_2CHCH_2COO = (CH_3)_2CHCH_2COOC(CH_3)_3 + CO_2$;

während V. wohl ungefähr so zu schreiben ist:

V. $2(CH_3)_2CHCH_2COO + O = (CH_3)_2C:CH_2 + CH_3CH:CHCH_3 + H_2O + 2CO_2$.

Hierzu kommen der Vollständigkeit wegen, aber von ganz untergeordneter Bedeutung, folgende Umsetzungen:

VI. $(CH_3)_2CHCH_2COOC(CH_3)_3 + H_2O = (CH_3)_2CHCH_2COOH + (CH_3)_3COH$.

VII. $(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2CHCH_2COOH + (CH_3)_2CHCH_2OH$.

VIII. $(CH_3)_2CHCH_2OH + O = (CH_3)_2CHCOH + H_2O$.

Ausser allen diesen Prozessen aber finden doch vielleicht noch andere statt. Wird nämlich die Menge der Isovaleriansäure, die nach den Gleichungen I—VIII für die Bildung der gefundenen Menge der verschiedenen Verbindungen notwendig ist, berechnet, so wird es sich bald zeigen, dass diese Grösse etwas kleiner als die wirklich verbrauchte

[1]) Ann. der Chemie und Pharmacie **162**, 36 (1872).

Säuremenge ist. Bei der Elektrolyse von 547 Stunden wurden ca. 800 g Isovaleriansäure verbraucht, 400 ccm Öl, 450 g Bromide (nicht gereinigt) und ca. 10 g Trimethylkarbinol aufgesammelt, und ferner können 10 g Isobutylalkohol zu Aldehyd oxydiert angesehen werden. Man bekommt dann, indem die 400 ccm Öl wieder aus ca. 40 g $C_4H_9COOC_4H_9$ und ca. 245 g $C_8H_{18}$ bestanden, und da 450 g $C_4H_8Br_2$ 117 g $C_4H_8$ entsprechen, dass

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 g | $C_4H_9COOC_4H_9$ | (zufolge I und IV) | entsprechen | 51·6 g | Säure |
| 245 g | $C_8H_{18}$ | ( „ I—III) | „ | 438·4 | „ |
| 117 g | $C_4H_8$ | ( „ I, II—V) | „ | 213·1 | „ |
| 20 g | $C_4H_9OH$ | ( „ I, IV, VI—VII) | „ | 27·6 | „ |
| | | | In allem: | 730·7 g | Säure. |

Ca. 70 g Säure sind also anscheinend auf andere Weise verbraucht worden. Indessen enthielt die Säure ganz gewiss ein wenig Essigsäure, deren Produkte wenigstens zum grössten Teil den Berechnungen entgehen, ferner ein wenig Methyläthylessigsäure, deren Zersetzungsprodukte unter der Elektrolyse unbekannt sind, und ferner ist ein Verlust dadurch erlitten, dass die Luftarten einen Teil der flüssigen Verbindungen in Dampfform weggeführt haben. Endlich wird ein kleiner Verlust erlitten jedesmal, wenn die Elektrolyse (jede dritte Stunde), um das ausgeschiedene Öl zu isolieren und frische Säure zuzusetzen, unterbrochen wird; so kann der Verlust der oben berechneten 70 g Säure sicher im wesentlichen durch diese letztangeführten Verhältnisse erklärt werden.

### Gasanalysen.

Nach der Beendigung der oben erwähnten qualitativen Untersuchungen wurden wie gewöhnlich einige Gasanalysen der unter verschiedenen Bedingungen entwickelten Gase ausgeführt. Es zeigte sich hier zum erstenmal der Fall, dass zwei isomere Olefine in demselben Gasgemisch bestimmt werden sollten, und ich benutzte dann den Umstand, dass das eine, das Isobutylen, von einer etwas verdünnten Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) absorbiert werden konnte, während das andere, das $\beta$-Butylen, demnächst durch Absorption in rauchender Schwefelsäure bestimmt werden konnte. Diese Bestimmungen können wohl nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit machen; auf gleichartige Weise ausgeführt, geben sie aber eine zuverlässige Grundlage für die Beurteilung der Schwankungen von den unter verschiedenen Variationen der Versuchsbedingungen entwickelten Mengen der beiden Olefine. Zuerst wurde also das Isobutylen durch Absorption in Schwefelsäure (2 Vol.: 1 Vol.), darauf das $\beta$-Butylen durch Absorption in rauchender Schwefelsäure und endlich der Sauerstoff auf gewöhnliche Weise be-

stimmt; der Rest wurde als Wasserstoff gerechnet. Die so gefundenen Werte sind in den Tabellen 1a und 2a aufgeführt; ausserdem habe ich in den Tabellen 1b und 2b dieselben Analysen angeführt, und zwar auf die Weise umgerechnet, dass die verschiedenen Gasarten im Verhältnis zu dem Wasserstoff berechnet sind, indem die Wasserstoffmenge überall gleich 100 gesetzt ist, und die übrigen Grössen im Verhältnis dazu berechnet sind. In der That geben diese Werte einen besseren Begriff von den Verhältnissen als die ersten, besonders wenn die Wasserstoffmenge in den direkt gefundenen Grössen stark variiert.

Tabelle 1a.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·25 |
| Isobutylen | 7·10 | 6·60 | 8·65 | 9·30 | 11·25 |
| β-Butylen | 13·00 | 13·00 | 14·50 | 15·10 | 16·30 |
| Sauerstoff | 0·70 | 0·65 | 0·45 | 0·35 | 0·35 |
| Wasserstoff | 79·20 | 79·75 | 76·40 | 75·25 | 72·10 |

Tabelle 2a.

| % Salz in Lösung | 1·5 Amp.; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Isobutylen | 5·70 | 6·60 | 11·80 | 9·55 | 5·55 |
| β-Butylen | 13·05 | 13·00 | 14·95 | 12·45 | 8·30 |
| Sauerstoff | 0·65 | 0·65 | 3·05 | 11·05 | 20·25 |
| Wasserstoff | 80·60 | 79·75 | 70·20 | 66·95 | 65·90 |

Tabelle 1b.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·25 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Isobutylen | 8·96 | 8·28 | 11·32 | 12·36 | 15·60 |
| β-Butylen | 16·41 | 16·30 | 18·98 | 20·07 | 22·61 |
| Beide Butylene | 25·37 | 24·58 | 30·30 | 32·43 | 38·21 |
| Sauerstoff | 0·88 | 0·82 | 0·59 | 0·47 | 0·49 |

Tabelle 2b.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Isobutylen | 7·07 | 8·28 | 16·81 | 14·26 | 8·42 |
| β-Butylen | 16·19 | 16·30 | 21·30 | 18·60 | 12·59 |
| Beide Butylene | 23·26 | 24·58 | 38·11 | 32·86 | 21·01 |
| Sauerstoff | 0·81 | 0·82 | 4·34 | 16·50 | 30·73 |

Die Tabellen 1a und 1b zeigen den Einfluss der Stromstärke bei einer Konzentration von 20 %. Wie man sieht, nimmt die Sauerstoffmenge mit wachsender Stromstärke ab, während die Menge der Butylene steigt. Die Isobutylenmenge, die überall bedeutend kleiner als die β-Butylenmenge ist, steigt doch viel stärker als die Menge dieser letzten.

Die Tabellen 2a und 2b zeigen die Verhältnisse, wenn die Stromstärke konstant gehalten wird (1·5 Ampère), während die Konzentration von 30 % bis zu 2 % variiert wird. Wie namentlich die Tabelle 2b zeigt, steigt die Sauerstoffmenge auf eine für die fetten Säuren ganz alleinstehende, gewaltige Weise. Die Butylene zeigen das merkwürdige Verhältnis, dass sie beide bei ca. 10 % (in der Konzentration der Lösung) ein Maximum zu erreichen scheinen.

Man muss sich bei der Beurteilung von dem Verlaufe der Elektrolyse stets erinnern, dass diese Gasanalysen nicht vollen Bescheid erteilen, indem man zu vollständigem Verständnis der Verhältnisse auch die Mengen der gleichzeitig gebildeten, flüssigen Verbindungen, so wie Diisobutyl, Butylisovalerianat, Butylalkohol und Butyraldehyd, kennen muss.

**Normale Valeriansäure.**

Die hier angewandte Säure (Präparat von Kahlbaum) war aus Propylacetessigester dargestellt. Sie zeigte den Siedepunkte 183·5—184·5°. Um die Reinheit der Säure zu prüfen, wurde ein fraktioniertes Fällen der Silbersalze von 5 g Säure auf dieselbe Weise wie bei der Isovaleriansäure vorgenommen.

| | g Silbersalz | g *Ag* | % *Ag* |
|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung gaben | 0·4445 | 0·2301; | also 51·77 |
| „ zweiter „ „ | 0·5746 | 0·2970; | „ 51·69 |
| „ dritter „ „ | 0·5721 | 0·2962; | „ 51·78 |
| „ vierter „ „ | 0·4829 | 0·2496; | „ 51·69 |
| „ fünfter „ „ | 0·4105 | 0·2133; | „ 51·96 |
| „ sechster „ „ | 0·3993 | 0·2079; | „ 52·07 |
| „ siebenter „ „ | 0·3670 | 0·1910; | „ 52·04 |
| „ achter „ „ | 0·0777 | 0·0403; | „ 51·87 |

Da Silbervalerianat 51·67 % *Ag* enthält, muss die Säure also als sehr rein angesehen werden.

Die Elektrolyse wurde auf gewöhnliche Weise ausgeführt, indem eine 33 prozentige Lösung des Kaliumsalzes angewandt wurde. Die entwickelten Gasarten wurden durch Schwefelsäure (zwei Volume Schwefelsäure + ein Volum Wasser), dann durch Brom geleitet. Das im Zersetzungsgefäss ausgeschiedene Öl wurde wie früher aufgesammelt. Die Elektrolyse dauerte 116 Stunden.

Vorausgesetzt, dass die Elektrolyse normal verlaufen würde, musste man folgende Umsetzungen erwarten:

I. $2\,CH_3(CH_2)_3COOH = 2\,CH_3(CH_2)_3COO + H_2.$

II. $2\,CH_3(CH_2)_3COO + H_2O = 2\,CH_3(CH_2)_3COOH + O.$

III. $2\,CH_3(CH_2)_3COO = CH_3(CH_2)_6CH_3 + 2\,CO_2.$

IV. $2\,CH_3(CH_2)_3COO = CH_3(CH_2)_3COO(CH_2)_3CH_3 + CO_2.$

V. $2\,CH_3(CH_2)_3COO + O = 2\,CH_3CH_2CH:CH_2 + H_2O + 2\,CO_2.$

VI. $CH_3(CH_2)_3COO(CH_2)_3CH_3 + H_2O = CH_3(CH_2)_3COOH$
$+ CH_3(CH_2)_3CH_2OH.$

VII. $CH_3(CH_2)_3CH_2OH + O = CH_3(CH_2)_3COH + H_2O.$

Von diesen Produkten mussten das Oktan, der Ester und der Aldehyd im ausgeschiedenen Öl, der Alkohol sowohl durch Verseifung des Esters als durch Destillation der elektrolysierten Lösung und endlich das Butylen in den entwickelten Gasen gesucht werden.

### Untersuchung des ausgeschiedenen Öls.

Da dieses deutliche Aldehydreaktion gab, wurde es mit einer Lösung von Natriumbisulfit hingestellt, dann abgeschieden, gewaschen und endlich mit Chlorcalcium entwässert. Nach einem Tage wurde die Destillation vorgenommen. Es wurde bemerkt, dass hier im Gegensatze zu den Verhältnissen bei der Isovaleriansäure durch Erwärmen der Flüssigkeit kein Chlorcalcium ausgeschieden wurde.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde durch die Destillation so verteilt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | Das Destillat | bis zu 123° | 8 g |
| II. | „ | von 123—127° | 35 |
| III. | „ | „ 127—165° | 16 |
| IV. | „ | „ 165—182° | 3 |
| V. | „ | „ 182—190° | 1 |

Da nun normales Oktan bei 125·5° siedet, muss die Hauptmenge von diesem im Destillate II gesucht werden, während die folgenden Destillate wahrscheinlich wachsende Mengen des Esters enthalten müssen. Ich unternahm also Verseifungszahlbestimmungen in zwei dieser Destillate und fand, indem die Berechnung auf dieselbe Weise wie auf S. 297 ausgeführt ist, im

| | Destillate | die Verseifungszahl | % Ester |
|---|---|---|---|
| III. | 127—165° | 87·7 | 24·7 |
| V. | 182—190° | 298·8 | 84·17 |

Es gelang also hier eben so wenig als bei der Isovaleriansäure, den Ester zu isolieren; durch Verseifung wurde aber der Alkohol und die

Säure jedes für sich identifiziert. Es wurde also festgestellt, dass das ausgeschiedene Öl normales Oktan und Butylvalerianat enthielt, von welchem letzteren eine kleine Menge Butylalkohol durch Verseifung während der Elektrolyse in die wässerige Lösung gegangen ist, wo ein Teil desselben zu Butyraldehyd oxydiert worden ist.

### Untersuchung der entwickelten Gasarten.

In der Schwefelsäure wurde nichts absorbiert oder jedenfalls so wenig, dass nichts nachgewiesen werden konnte. Dagegen war etwas Bromid gebildet worden. Nachdem dieses von überschüssigem Brom mit Natriumhydroxyd befreit war, und darauf mit Wasser gewaschen, wurde es ausgeschieden und in unreinem Zustande gewogen. Die Ausbeute war 38 g. Vergleichsweise sei erwähnt, dass durch 116 Stunden Elektrolyse von Kaliumisovalerianat unter denselben Umständen ca. 95 g Bromide gebildet sein würden.

Bei der Destillation des entwässerten Bromids ging, so zu sagen, alles bei 164—166° über. Da nun normales Butylenbromid bei 165·6°—166° siedet, so ist schon hiermit gegeben, dass normales Butylen durch die Elektrolyse gebildet wird, wie es auch zu erwarten war. Der Vollständigkeit wegen wurden doch ein paar Brombestimmungen unternommen. Diese wurden wie früher ausgeführt; sie gaben folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | Als $C_4H_8Br_2$ berechnet |
|---|---|---|---|---|
| *Br* | 74·32 % | 73·83 % | 74·17 % | 74·07 % |

I. 0·1596 g Bromid verbrauchten nach dem Glühen 7·84 ccm einer Lösung von Silbernitrat, wovon 10 ccm 0·15129 g Brom entsprachen.

II. 0·1582 g Bromid verbrauchten 7·72 ccm Silberlösung,

III. 0·1695 g „ „ 8·31 „

### Gasanalysen.

Um den Einfluss der Stromstärke und der Konzentration auf die Zusammensetzung der entwickelten Gasgemische zu sehen, wurde eine Reihe von Gasanalysen vorgenommen, indem die Versuchsbedingungen auf ähnliche Weise wie bei der Isovaleriansäure variiert wurden.

Die Tabellen 1a und 2a geben die direkt gefundenen Grössen an, während 1b und 2b die umgerechneten Werte zeigen, wenn der Wasserstoff gleich 100 gesetzt wird wie bei der Isovaleriansäure.

In den Tabellen 1a und 1b sieht man den Einfluss der Stromstärke. Während die Sauerstoffmenge von den Variationen der Stromstärke als unbeeinflusst angesehen werden muss, wächst dagegen die Menge des Butylens recht stark mit der Vergrösserung derselben.

Tabelle 1a.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| Butylen | 14·25 | 14·15 | 15·80 | 18·20 | 21·90 |
| Sauerstoff | 0·35 | 0·30 | 0·40 | 0·35 | 0·35 |
| Wasserstoff | 85·40 | 85·55 | 83·80 | 81·45 | 77·75 |

Tabelle 2a.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Butylen | 10·90 | 14·15 | 17·00 | 24·95 | 24·80 |
| Sauerstoff | 0·30 | 0·30 | 0·35 | 1·65 | 0·95 |
| Wasserstoff | 88·80 | 85·55 | 82·65 | 73·40 | 74·25 |

Tabelle 1b.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Butylen | 16·69 | 16·54 | 18·85 | 22·35 | 28·17 |
| Sauerstoff | 0·41 | 0·35 | 0·48 | 0·43 | 0·45 |

Tabelle 2b.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Butylen | 12·27 | 16·54 | 20·57 | 33·99 | 33·40 |
| Sauerstoff | 0·34 | 0·35 | 0·42 | 2·25 | 1·28 |

Die Tabellen 2a und 2b zeigen ein schwaches Steigen in der Sauerstoffmenge, wenn die Konzentration abnimmt, und unter denselben Verhältnissen ein sehr starkes Steigen in der entwickelten Butylenmenge.

## Trimethylessigsäure.

Das hier benutzte Präparat habe ich selbst dargestellt, indem ich in allem wesentlichen den Vorschriften von Friedel und Silva[1]) gefolgt bin. Die Hauptmenge destillierte bei ca. 163°; die gesammelte Ausbeute war ca. 220 g.

Um die Reinheit der Säure zu prüfen, unternahm ich wie gewöhn-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 267. 826 (1873). — Compt. rend. **77**, 48 (1873).

lich einige Silberbestimmungen in den durch fraktionierte Fällung von 5 g Säure dargestellten Silbersalzen.

| | g Silbersalz | g *Ag* | % *Ag* |
|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung gaben | 0·3529 | 0·1837; | also 52·06 |
| „ zweiter „ „ | 0·3882 | 0·2023; | „ 52·11 |
| „ dritter „ „ | 0·4397 | 0·2296; | „ 52·22 |
| „ vierter „ „ | 0·3960 | 0·2059; | „ 52·00 |
| „ fünfter „ „ | 0·3100 | 0·1618; | „ 52·19 |
| „ sechster „ „ | 0·3318 | 0·1732; | „ 52·20 |
| „ siebenter „ „ | 0·3258 | 0·1698; | „ 52·12 |

Da Silbertrimethylacetat 51·67 % *Ag* enthält, sieht man aus diesen Analysen, dass die Säure ziemlich rein sein muss, und da die wahrscheinliche Unreinigkeit ausserdem der Essigsäure zuzuschreiben ist, wird sie für die Elektrolyse bedeutungslos sein.

Eine schwach saure 25 prozentige Lösung des Kaliumsalzes wurde demnächst auf gewöhnliche Weise elektrolysiert. Schon nach einer Stunde zeigten sich einige Öltropfen oben ausgeschieden, weshalb die elektrolysierte Flüssigkeit, jedesmal wenn Säure zugesetzt werden sollte, erst in einem Scheidetrichter von der ausgeschiedenen Ölschicht befreit wurde. Die entwickelten Gase wurden erst durch zwei Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure (zwei Raumteile Schwefelsäure + ein Raumteil Wasser), darauf durch eine Flasche mit Natriumhydroxyd und endlich durch eine Flasche mit Brom geleitet. Die Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis nur so viel Säure zurück war, als zu den Elektrolysen für die quantitativen Bestimmungen der Zusammensetzung der Gasgemische gebraucht werden sollte.

Folgende Vorgänge konnten hier erwartet werden:

$$\text{I.}\quad 2\,C(CH_3)_3COOH = 2\,C(CH_3)_3COO + H_2.$$

$$\text{II.}\quad 2\,C(CH_3)_3COO + H_2O = 2\,C(CH_3)_3COOH + O.$$

$$\text{III.}\quad 2\,C(CH_3)_3COO = C(CH_3)_3C(CH_3)_3 + 2\,CO_2.$$

$$\text{IV.}\quad 2\,C(CH_3)_3COO = C(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 + CO_2.$$

Den Verhältnissen der zwei früher untersuchten Valeriansäuren entsprechend, konnte man demnächst ein Olefin erwarten, wahrscheinlich Isobutylen, indem z. B.:

$$\text{V.}\quad 2\,C(CH_3)_3COO + O = 2\,(CH_3)_2C:CH_2 + H_2O + 2\,CO_2.$$

Die Elektrolyse dauerte 192 Stunden; ca. 150 g Säure waren dadurch verbraucht. Im Scheidetrichter waren ca. 30 ccm Öl nach und nach gesammelt, und ca. 45 g Bromide waren in der Bromflasche gebildet worden. Ferner war, wie bei der Isovaleriansäure, in den beiden Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure eine beträchtliche Schicht einer

öligen Flüssigkeit über der Schwefelsäure ausgeschieden, woraus schon geschlossen werden kann, dass Isobutylen gebildet und hier polymerisiert worden ist.

### Untersuchung des ausgeschiedenen Öls.

In diesem musste Hexamethyläthan und Trimethylmethyltrimethylacetat angenommen werden. Um etwa vorhandene freie Säure zu entfernen, wurde es erst mit reichlichem Wasser, darauf mit starkem Kaliumhydroxyd [1]) und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium wurde destilliert. Es wurden in allem 13 g aufgesammelt, wovon 10 g zwischen 115° und 134° überdestillierten, während 3 g zwischen 134° und 150° aufgesammelt wurden. Da Trimethylmethyltrimethylacetat bei 134—135° siedet, wurde die Vorlage gewechselt, als die Temperatur 134° erreichte, und sie stieg dann schnell bis zu 150°, bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen wurde. Durch das Resultat dieser Destillation wurde ich noch mehr in meiner Vermutung bestärkt, dass ein Gemisch von einem Paraffin und einem Ester vorlag, und um den Ester von dem Paraffin zu entfernen, behandelte ich demnächst das Ganze mit alkoholischem Kaliumhydroxyd, wovon ich so reichlich nahm, dass ein kleiner Überschuss vorhanden sein würde, selbst wenn alle 13 g der Ester wären. Nach zwei Tagen Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung in einer Kochflasche mit Rückflusskühler anderthalb Stunde gekocht; dann wurde reichliches Wasser zugesetzt, wodurch sich ein Teil oben ausschied. Das so ausgeschiedene wurde mit Wasser gewaschen, von diesem getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und destilliert. Die Hauptmenge destillierte zwischen 118° und 125° über, aber dann stieg der Siedepunkt stark. Obwohl Trimethylmethyltrimethylacetat nach der Angabe von Butlerow leicht durch alkoholisches Kaliumhydroxyd verseift wird, schien diese erste Behandlung also höchst unvollständig gewesen zu sein, nach dem Siedepunkte zu urteilen. Ich wiederholte dann die Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd, indem ich vier Stunden damit kochte. Nach Abscheiden, Waschen und Entwässern zeigte indessen das Produkt, welches jetzt wegen der vielen verschiedenen Behandlungen sehr vermindert war, ganz denselben Siedepunkt wie früher, oder richtiger, es zeigte keinen konstanten Siedepunkt, ging aber zwischen denselben Temperaturen wie früher über. Alles dieses konnte nun dadurch erklärt

[1]) Butlerow giebt an, dass selbst sehr konzentriertes Kaliumhydroxyd bei 100° den Ester nicht angreift: Lieb. Ann. **173**, 373 (1874).

werden, dass sich überhaupt kein Ester im ausgeschiedenen Öl fände, und so verhielt es sich dann auch. Als ich nämlich die alkalischen Lösungen von den Verseifungen auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfte, dann in Wasser löste, mit Salpetersäure und Ammoniak neutralisierte und darauf mit Silbernitrat fällte, bekam ich nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag, der allein dem Kaliumchlorid zuzuschreiben war, welches im angewandten Kaliumhydroxyd vorhanden war. Trimethylmethyltrimethylacetat wird also durch die Elektrolyse gar nicht gebildet, eben so wenig wie irgend ein anderer Ester. Das ausgeschiedene Öl enthält also allein Paraffine (es wurde für Olefine mit Brom geprüft); es ist aber andererseits kein einzelnes Paraffin in reinem Zustand gewesen, da es trotz der wiederholten Behandlungen keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von Hexamethyläthan und einen oder mehreren Isomeren.

### Untersuchung der entwickelten Gase.

In den beiden Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure waren ca. 35 ccm einer öligen Flüssigkeit oben ausgeschieden. Diese zeigte sich, wie zu erwarten war, Triisobutylen zu sein, ein Beweis für die Bildung des Isobutylens unter der Elektrolyse.

Die in der Absorptionsflasche mit Brom gebildeten Bromide wurden auf gewöhnliche Weise mit Natriumhydroxyd freigemacht, mit Wasser gewaschen, entwässert und destilliert. Unter dem Sieden wurde die Flüssigkeit dunkler und dunkler gefärbt, und saure Dämpfe wurden entwickelt. Ich behandelte dann aufs neue das Destillat mit Natriumhydroxyd, dann mit Wasser, entwässerte mit Chlorcalcium und destillierte. Sie färbte sich jetzt kaum so stark wie früher, es entwickelten sich aber wieder saure Dämpfe; es ging augenscheinlich eine geringe Zersetzung vor sich. Ein bestimmter Siedepunkt konnte nicht notiert werden, doch ging alles über bei Temperaturen, die über 150° lagen; Isobutylenbromid kann also nur in sehr geringem Grad vorhanden gewesen sein, es musste ja aber auch ausgeschlossen sein wegen der Behandlung der Luftarten mit der Schwefelsäure. In etwas Bromid, welches bei ca. 155° aufgesammelt wurde, unternahm ich eine Brombestimmung.

0·2325 g Bromid verbrauchten nach dem Glühen mit Kalk 11·48 ccm Silbernitratlösung (10 ccm = 0·15129 g Brom).

Ich fand also 74·70 % Br, während Butylenbromid 74·07 % Br enthält. Die etwas zu hohe Brombestimmung kann wohl teilweise durch das Vorhandensein des freien Bromwasserstoffs erklärt werden; jedenfalls

ist die Bestimmung hinreichend genau, um zu zeigen, dass es ein Butylenbromid ist.

Es bilden sich also durch die Elektrolyse des Kaliumtrimethylacetats wenigstens zwei Butylene, wovon das eine Isobutylen ist. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass auch $\beta$-Butylen gebildet wird. Im Verhältnis zu der Menge des Isobutylens ist das andere Butylen (oder die anderen) doch nur in geringer Menge vorhanden.

Die elektrolysierte Lösung wurde auf Aldehyd geprüft, gab aber nur eine sehr schwache Reaktion. Darauf wurde ein Drittel abdestilliert und zum Destillate reichliches, festes Kaliumkarbonat gesetzt. Hierdurch teilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere Schicht wurde abgeschieden, weiter mit festem Kaliumkarbonat behandelt und dann destilliert. Alles ging bei 80° über, welches eben der Siedepunkt des Trimethylkarbinols ist in der Hydratform, in welcher es aus wässerigen Lösungen durch Kaliumkarbonat ausgeschieden wird. Dass es Trimethylkarbinol war, zeigte sich ausserdem durch folgende Vorgänge. Durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Zusatz von Wasser wurde ein Jodid ausgeschieden, welches nach nötigem Waschen und Entwässern destilliert wurde. Der Siedepunkt war ca. 99°, und das Jodid wurde unter dem Sieden etwas zersetzt, so dass das Destillat nicht farblos war. Das Trimethylmethyljodid soll sich nun eben so verhalten. Der letzte und entscheidende Beweis wurde durch die Behandlung des Jodids mit Silberacetat geliefert. Hiedurch wird aus Trimethylmethyljodid Isobutylen gebildet. Ich unternahm also diese Behandlung und leitete die entwickelten Gasarten durch Brom. Darauf wurde das gebildete Bromid ausgeschieden, und nach Waschen, Entwässern und Destillation unternahm ich eine Brombestimmung.

0·3567 g Bromid verbrauchten nach dem Glühen mit Kalk 17·50 ccm Silbernitratlösung (10 ccm = 0·15129 g Brom).

Ich fand also 74·23% Brom (berechnet: 74·07), und damit ist es bewiesen, dass Trimethylkarbinol durch die Elektrolyse gebildet wird. Da sich nun kein Ester im ausgeschiedenen Öl findet, kann die Bildung des Trimethylkarbinols nur auf zwei Weisen erklärt werden. Entweder kann Trimethylmethyltrimethylacetat ursprünglich gebildet und dieser Ester wieder vollständig verseift worden sein. Dagegen spricht indessen die Thatsache, dass dieser Ester sogar mehrere Stunden bis zu 100° mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung erwärmt werden kann, ohne verseift zu werden. Oder der Alkohol ist aus dem Isobutylen

entstanden, indem $(CH_3)_2C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_3COH$[1]). In allem wurden ca. 10 g Trimethylkarbinol isoliert.

## Gasanalysen.

Die entwickelten Gase bestehen nach dem Mitgeteilten neben Wasserstoff und Sauerstoff (und Kohlensäure) im wesentlichen aus Isobutylen, in dem sich aber ferner noch eine geringe Menge eines anderen Butylens findet. Dieses habe ich in den untenstehenden Tabellen β-Butylen genannt, und die Scheidung der zwei Butylene ist ganz auf dieselbe Weise vorgenommen wie bei der Isovaleriansäure.

Die Variationen der Versuchsbedingungen sind den früheren ganz entsprechend und die Tabellen wie gewöhnlich berechnet.

Die Tabellen 1a und 1b zeigen, dass Vergrösserung der Stromstärke ein Wachsen der Mengen der beiden Butylene bewirkt, während die Sauerstoffmenge, so zu sagen, davon nicht beeinflusst wird.

Tabelle 1a.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| Isobutylen | 32·80 | 34·70 | 35·40 | 39·20 | 35·30 |
| β-Butylen | 1·25 | 1·00 | 0·95 | 1·35 | 1·55 |
| Sauerstoff | 0·35 | 0·30 | 0·25 | 0·35 | 0·35 |
| Wasserstoff | 65·60 | 64·00 | 63·40 | 59·10 | 62·80 |

Tabelle 2a.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Isobutylen | 33·05 | 34·70 | 32·10 | 21·50 | 1·30 |
| β-Butylen | 1·50 | 1·00 | 1·20 | 1·25 | 0·40 |
| Sauerstoff | 0·35 | 0·30 | 0·75 | 1·50 | 28·70 |
| Wasserstoff | 65·10 | 64·00 | 65·95 | 75·75 | 69·60 |

Tabelle 1b.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Isobutylen | 50·00 | 54·22 | 55·84 | 66·33 | 56·21 |
| β-Butylen | 1·91 | 1·56 | 1·50 | 2·28 | 2·47 |
| Beide Butylene | 51·91 | 55·78 | 57·34 | 68·61 | 58·68 |
| Sauerstoff | 0·53 | 0·47 | 0·39 | 0·59 | 0·56 |

[1]) Siehe später: Theoretische Betrachtungen.

Tabelle 2b.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Isobutylen | 50·77 | 54·22 | 48·67 | 28·38 | 1·87 |
| β-Butylen | 2·30 | 1·56 | 1·82 | 1·65 | 0·57 |
| Beide Butylene | 53·07 | 55·78 | 50·49 | 30·03 | 2·44 |
| Sauerstoff | 0·54 | 0·47 | 1·14 | 1·98 | 41·24 |

Aus den Tabellen 2a und 2b ergiebt sich, dass die Änderungen der Konzentration besonders starke Schwankungen in den Mengen der entwickelten Gase hervorrufen. Die Butylenmengen nehmen ab, und die Sauerstoffmenge wächst stark mit zunehmender Verdünnung.

---

Ohne Rücksicht auf die Konstitution können also nach dem Vorhergehenden durch Elektrolyse einer Valeriansäure gebildet werden: Oktan, Butylvalerianat, Butylen, Butylalkohol und Butyraldehyd. Speziell wird bemerkt:

Die normale Valeriansäure giebt ausschliesslich die normalen Verbindungen.

Die Isovaleriansäure giebt Diisobutyl, der Konstitution der Säure entsprechend, aber — nebst ein wenig Isobutylisovalerianat — Trimethylmethylisovalerianat und Trimethylkarbinol, samt ein wenig Isobutylalkohol und Isobutyraldehyd. Und endlich giebt sie zwei isomere Olefine, nämlich Isobutylen und β-Butylen.

Die Trimethylessigsäure giebt vielleicht Hexamethyläthan mit einem Isomeren gemischt, aber **keinen** Ester. Sie giebt zwei isomere Butylene, wovon Isobutylen vollständig dominierend ist, das andere ist wahrscheinlich β-Butylen. Kein Aldehyd wird gebildet.

Die Elektrolyse dieser drei isomeren Säuren bietet also in qualitativer Beziehung erhebliche Unterschiede dar, aber auch hinsichtlich der Menge der gebildeten Verbindungen wird man grosse Verschiedenheiten bemerken. Wegen der leichteren Übersicht habe ich in den folgenden Tabellen die Butylen- und die Sauerstoffmengen, die unter denselben Versuchsbedingungen von diesen drei Säuren entwickelt werden, zusammengestellt.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Butylenmenge, was die normale Säure betrifft, gleichförmig wächst, wenn die Stromstärke wächst oder die Konzentration abnimmt, und dasselbe gilt so ungefähr

für die zwei anderen Säuren hinsichtlich der Vergrösserung der Stromstärke, wogegen die Verdünnung der Lösung wohl ein augenblickliches Wachsen bewirkt, worauf aber eine starke Abnahme folgt, besonders was die Trimethylessigsäure betrifft. Endlich muss hervorgehoben werden, dass die normale Säure die kleinste, die Trimethylessigsäure die grösste Menge Butylen giebt.

Tabelle 1.

Butylene.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| norm. Valeriansäure | 16·69 | 16·54 | 18·85 | 22·35 | 28·17 |
| Isovaleriansäure | 25·37 | 24·58 | 30·30 | 32·43 | 38·21 |
| Trimethylessigsäure | 51·91 | 55·78 | 57·34 | 68·61 | 58·68 |

Tabelle 2.

Butylene.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| norm. Valeriansäure | 12·27 | 16·54 | 20·57 | 33·99 | 33·40 |
| Isovaleriansäure | 23·26 | 24·58 | 38·11 | 32·86 | 21·01 |
| Trimethylessigsäure | 53·07 | 55·78 | 50·49 | 30·03 | 2·44 |

Tabelle 3.

Sauerstoff.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| norm. Valeriansäure | 0·41 | 0·35 | 0·48 | 0·43 | 0·45 |
| Isovaleriansäure | 0·88 | 0·82 | 0·59 | 0·47 | 0·49 |
| Trimethylessigsäure | 0·53 | 0·47 | 0·39 | 0·59 | 0·56 |

Tabelle 4.

Sauerstoff.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0° C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| norm. Valeriansäure | 0·34 | 0·35 | 0·42 | 2·25 | 1·28 |
| Isovaleriansäure | 0·81 | 0·82 | 4·34 | 16·50 | 30·73 |
| Trimethylessigsäure | 0·54 | 0·47 | 1·14 | 1·98 | 41·24 |

Die Tabelle 3 zeigt hauptsächlich, dass eine 20%ige Lösung der Kaliumsalze durch Elektrolyse nur eine geringe Entwickelung von Sauerstoff giebt, und dass die Menge desselben, so zu sagen, von der Stromstärke unabhängig ist.

Tabelle 4 zeigt dagegen, dass die Sauerstoffmenge mit dem Verdünnungsgrad wächst; während aber dieses Wachsen verhältnismässig unbedeutend bei der normalen Säure ist, zeigen die beiden anderen ein ausserordentlich starkes Wachsen, welches bei der Isovaleriansäure leidlich gleichmässig ist, bei der Trimethylessigsäure dagegen sehr plötzlich bei der stärksten Verdünnung.

### Kapronsäure.

Brazier und Gossleth, Lieb. Ann. **27**, 265 (1850).

Brazier und Gossleth haben eine konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes einer Kapronsäure elektrolysiert, die sie aus dem entsprechenden Nitril dargestellt hatten. Dieses war wieder auf gewöhnliche Weise aus Kaliumamylsulfat, wozu endlich gewöhnlicher Amylalkohol, Fuselöl, benutzt war, dargestellt. Die untersuchte Säure war also Isobutylessigsäure. Aus dem durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Öl gelang es ihnen, Diisoamyl zu isolieren, während sie es für unwahrscheinlich hielten, dass ein Ester gebildet wäre. Ein Olefin wurde auch nicht nachgewiesen.

Die Kapronsäure (Kahlbaums Präparat), die ich untersucht habe, ist aus Butylacetessigester dargestellt. Sie destillierte vollständig zwischen 202° und 206° über, grösstenteils zwischen 204° und 206°.

Fraktionierte Fällung der Silbersalze von 5 g der Säure gab auf gewöhnliche Weise folgende Resultate:

| | g Silbersalz | g *Ag* | % *Ag* |
|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung gaben | 0·4212 | 0·2039 | 48·41 |
| „ zweiter „ „ | 0·3658 | 0·1781 | 48·69 |
| „ dritter „ „ | 0·3418 | 0·1660 | 48·57 |
| „ vierter „ „ | 0·2778 | 0·1348 | 48·52 |
| „ fünfter „ „ | 0·3881 | 0·1882 | 48·49 |
| „ sechster „ „ | 0·3496 | 0·1698 | 48·57 |
| „ siebenter „ „ | 0·1000 | 0·0485 | 48·50 |

Da Silberkapronat 48·43% *Ag* enthält, leisten diese Bestimmungen eine gute Garantie für die Reinheit der Säure.

Man musste jetzt durch die Elektrolyse des Kaliumkapronats folgende Vorgänge erwarten:

I. $2CH_3(CH_2)_4COOH = 2CH_3(CH_2)_4COO + H_2$.
II. $2CH_3(CH_2)_4COO + H_2O = 2CH_3(CH_2)_4COOH + O$.
III. $2CH_3(CH_2)_4COO = CH_3(CH_2)_8CH_3 + 2CO_2$.
IV. $2CH_3(CH_2)_4COO = CH_3(CH_2)_4COO(CH_2)_4CH_3 + CO_2$.
V. $2CH_3(CH_2)_4COO + O = 2CH_3(CH_2)_2CH:CH_2 + H_2O + 2CO_2$.
VI. $CH_3(CH_2)_4COO(CH_2)_4CH_3 + H_2O = CH_3(CH_2)_4COOH + CH_3(CH_2)_3CH_2OH$.
VII. $CH_3(CH_2)_3CH_2OH + O = CH_3(CH_2)_3COH + H_2O$.

Von den eventuell gebildeten Produkten mussten nicht allein das Paraffin und der Ester, sondern auch das Olefin in dem ausgeschiedenen Öl gesucht werden, indem Normalamylen eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 39—40° ist. Da indessen vielleicht isomere Amylene gebildet werden konnten, von welchen namentlich Isopropyläthylen einen niedrigen Siedepunkt (ca. 21°) hat, und da man jedenfalls erwarten konnte, dass die entwickelten Gase einen Anteil des Olefins mitreissen würden, so wurden diese durch mehrere Absorptionsflaschen geleitet. Drei solche wurden angewandt. Die erste enthielt Schwefelsäure (2 Raumteile Schwefelsäure + 1 Raumteil Wasser), die nächste rauchende Jodwasserstoffsäure und die letzte Brom. Zwischen diesen Absorptionsflaschen waren Flaschen mit Natriumhydroxyd eingeschaltet.

Erst wurde die Elektrolyse mit einer 30%igen Lösung des Kaliumsalzes versucht; sie schäumte aber so stark, dass die Elektrolyse unterbrochen und die Lösung verdünnt werden musste. Mit einer 20%igen schwach sauren Lösung verlief die Elektrolyse ohne störendes Schäumen. Die endliche Elektrolyse dauerte 102 Stunden; ca. 192 g Säure wurden verbraucht und ca. 115 g Rohöl ausgeschieden.

### Untersuchung des ausgeschiedenen Öls.

Um so weit als möglich einen Verlust des erwarteten Olefins zu vermeiden, welches im ausgeschiedenen Öl sein musste, wurde dieses, wenn es nach und nach von der Lösung getrennt wurde, in eine kleine Flasche gegossen, die Tag und Nacht die 12 Tage, welche die Elektrolyse dauerte, auf Eis stand. Da die Elektrolyse beendet war, wurde die ganze Portion in eine kleine Kochflasche mit aufgesetztem Fraktionsrohr gegossen. Die Kochflasche wurde in einer Schale mit Wasser angebracht, welches langsam erwärmt wurde, zuletzt zum Kochen. Auf diese Weise wurde ein Destillat von 1 ccm aufgesammelt. Es zeigte sich also sogleich, dass die Bildung eines Olefins sehr gering war. Indessen wurde dieses Destillat mit Brom behandelt, und es zeigte sich dann, dass die

zuerst zugesetzten kleinen Portionen von der Verbindung aufgenommen wurde, indem die Flüssigkeit schnell entfärbt wurde. Es wurde jetzt Brom im Überschuss zugesetzt und damit einige Zeit geschüttelt, dann Natriumhydroxyd im Überschuss, und hierdurch wurde auf dem Boden ein farbloses, schweres Öl ausgeschieden, welches demnächst mit grosser Vorsicht in einem Reagensglas gewaschen wurde, indem eine kleine, gebogene Glasröhre als Heber zum Aufsaugen des Waschwassers benutzt wurde. Nachdem das Natriumhydroxyd vollständig ausgewaschen war, wurde das Waschwasser so scharf als möglich aufgesogen; die zurückbleibende Flüssigkeit war wegen des Wassergehalts trübe. Da die kleine Stoffmenge keineswegs Entwässern mit Chlorcalcium und darauf folgende Destillation gestattete, brachte ich das Reagensglas mit seinem Inhalt in einer Kältemischung an, wodurch das Wasser zu einer Kruste fror, die sich auf die Seite des Glases setzte, während das Bromid ausgegossen werden konnte. Es war jetzt vollständig klar, und ich unternahm deshalb eine Brombestimmung auf gewöhnliche Weise, indem ich voraus ein etwas zu niedriges Resultat erwartete, da das Entwässern ja unmöglich vollständig sein konnte.

| Ich fand: | Als $C_5H_{10}Br_2$ berechnet: |
|---|---|
| 68·01% *Br* | 69·57% *Br* |

0·1715 g Bromid verbrauchten 7·71 ccm Silbernitratlösung (10 ccm = 0·15129 g Brom).

Der Siedepunkt liess sich nicht mit Sicherheit feststellen, aber durch Erwärmen des Restes von der Brombestimmung im Reagensglase, in welchem ein kleines Thermometer (welches Temperaturen zwischen 145° und 220° zeigen konnte) ganz eingesenkt war, bis zum Kochen zeigte das Thermometer in einem Zeitpunkt, wo es ganz von Dämpfen umgeben war, während Flüssigkeit auf dem Boden noch im Sieden war, die Temperatur 185°; der Siedepunkt kann also nicht weit davon liegen. Nach dem Sieden war das Bromid vollständig wasserhell, und da es jetzt fast wasserfrei sein musste, wurde eine neue Brombestimmung unternommen, die das Resultat 69·24 % Brom gab.

0·1971 g Bromid verbrauchten 9·02 ccm Silbernitratlösung.

Bei der einige Tage später vorgenommenen Destillation vom Reste des ausgeschiedenen Öls, welches indessen mit reichlichem Wasser gewaschen und darauf mit Chlorcalcium entwässert war, wurde ein Destillat zwischen 30° und 40° aufgesammelt. Es zeigte sich bald, dass es der Rest des Olefins war, und obendrein war die Ausbeute grösser als das erste Mal, doch nur ca. 2 ccm. Das Bromid wurde gebildet, gewaschen und von dem meisten Wasser durch Frieren desselben befreit,

da aber hier bedeutend mehr als das erste Mal war, und da obendrein die Untersuchung beendigt war, versuchte ich hier Entwässern mittels Chlorcalcium mit darauffolgender Destillation in einem schmalen Reagensglase mit angeschmolzenem Seitenrohr. Es zeigte sich dann wieder, dass der Siedepunkt bei ca. 185° liegen musste, indem die Hauptmenge bei 184—186° überdestillierte. Da ich eigentlich erst bei diesem Produkt sicher sein konnte, ein wasserfreies Bromid zu haben, wurde auch hier wegen der Kontrolle eine Brombestimmung ausgeführt. Ich fand 69·27 % Brom. 0·1638 g Bromid verbrauchten 7·50 ccm Silbernitratlösung.

Da ich jetzt nur wenig mehr als $^1/_2$ ccm Bromid zurück hatte und doch gern eine annähernde Bestimmung des spezifischen Gewichts ausführen wollte, mischte ich Wasser und Schwefelsäure, so dass ich Flüssigkeiten bekam, die bei 20° die spezifischen Gewichte 1·575, 1·60, 1·63, 1·647 und 1·68 hatten. Ich liess jetzt ein paar Tropfen Bromid in diese Flüssigkeiten fallen, und es zeigte sich dann, dass das Bromid in den vier ersten zu Boden sank, sehr langsam in der vierten; aber auf der fünften hielt es sich schwimmend. Das spezifische Gewicht liegt deshalb sicher zwischen 1·65 und 1·68 und wahrscheinlich zunächst der ersteren.

Nach der Abdestillation des Olefins stieg die Temperatur schnell, und es wurden verschiedene Fraktionen aufgesammelt. Die Hauptmenge wurde bei 169—177° aufgesammelt, ausserdem aber namentlich ein Destillat bei 110—140° und ein anderes bei 177—212°. Die meisten und namentlich die ersten Destillate gaben sehr kräftige Aldehydreaktion mit der Tollensschen Flüssigkeit; sie wurden deshalb alle mit Natriumbisulfit behandelt, ehe weitere Untersuchungen damit vorgenommen wurden.

Da das Destillat 110—140° wahrscheinlich Amylalkohol enthalten musste, wurde es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise oxydiert und eine Silberbestimmung in dem Silbersalz der so gebildeten Säure ausgeführt. Valeriansäure, deren Silbersalz 51·67 % *Ag* enthält, sollte also gebildet worden sein; ich fand 51·91 % *Ag*. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass es Amylalkohol ist, ob es aber der normale oder Isoamylalkohol ist, lässt sich hierdurch nicht entscheiden und konnte nicht näher untersucht werden, da im ganzen nur wenig gebildet war. 0·1098 g Silbersalz gaben durch Glühen 0·0570 g *Ag*.

Das Destillat 169—177° wurde nach der Behandlung mit Natriumbisulfit mit alkoholischem Kaliumhydroxyd drei Stunden gekocht, abgeschieden, mit reichlichem Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert; endlich wurde es rektifiziert. Es destillierte, so zu sagen,

alles zwischen 171° und 175° über, während Normaldekan den Siedepunkt 173° haben soll.

Das letzte Destillat (177—212°) war in zwei Fraktionen aufgesammelt, nämlich 177—186° (7 g) und 186—212° (2 g). In diesen konnte man also den Ester erwarten, und ich unternahm deshalb Verseifungszahlbestimmungen und berechnete daraus auf dieselbe Weise wie früher den Inhalt von Amylkapronat, dessen Verseifungszahl 301·6 ist.

| Das Destillat: | Die Verseifungszahl: | % Ester: |
|---|---|---|
| 177—186° | 33·5 | 11·1 |
| 186—212 | 92·3 | 30·6 |

Dass der Ester eine Verbindung des Amylalkohols ist, ist schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass das Destillat 110—140° diesen Alkohol enthielt. Um weiter die Richtigkeit davon zu prüfen, versuchte ich eine Verseifung mittels einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd. Die beiden Destillate wurden deshalb gemischt und dann drei Stunden mit einem grossen Überschuss von Natriumhydroxyd in einer Kochflasche mit Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde mehr Wasser zugesetzt, die wässerige Lösung abgeschieden, zu dieser ein Überschuss von Salpetersäure zugesetzt, dann mit Ammoniak neutralisiert, filtriert und endlich Silbernitrat zugesetzt, um das Silbersalz der durch die Verseifung gebildeten Säure zu fällen. Es wurde aber nichts gefällt, mit anderen Worten, die wässerige Lösung von Natriumhydroxyd hat in der That keine Verseifung bewirkt. Ich musste also den Versuch wiederholen und jetzt eine alkoholische Lösung benutzen und damit auf eine weitere Prüfung für Amylalkohol verzichten. Jetzt gelang die Verseifung gut, und durch ähnliches Verfahren wie früher wurde ein Silbersalz gefällt, welches nach Waschen mit reichlichem, kaltem Wasser aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. An diesem Salz wurden zwei Silberbestimmungen ausgeführt.

| Ich fand: I. | II. | Als $C_5H_{11}COOAg$ berechnet: |
|---|---|---|
| 48·75% $Ag$ | 49·06% $Ag$ | 48·43% |

I. 0·3512 g Silbersalz gaben durch Glühen 0·1712 g Silber
II. 0·3626 g „ „ „ „ 0·1779 „

In Verbindung mit dem Nachweis des Amylalkohols im Destillate 110—140° deutet dieses in hohem Grade darauf, dass der Ester Amylkapronat ist.

Das ausgeschiedene Öl besteht also aus Normaldekan, ein wenig Amylkapronat und Amylalkohol, eine geringe Menge Amylen und endlich leicht nachweisbare Mengen eines Aldehyds, wahrscheinlich $CH_3(CH_2)_3COH$.

## Die entwickelten Gase.

Diese wurden, wie früher erwähnt, erst durch Schwefelsäure (2 Vol. + 1 Vol.) geleitet, und deshalb wurde diese erst untersucht. Es zeigte sich dann, dass keine nachweisbaren Mengen Olefin hier absorbiert waren; $\alpha$-Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen wurden also nicht gebildet.

In der Flasche mit rauchender Jodwasserstoffsäure, die die Gase demnächst passierten, war ein Jodid gebildet, welches nach Waschen mit Natriumhydroxyd und Wasser und darauf folgendem Entwässern, teils durch Frieren, teils durch Zusatz von Chlorcalcium, destilliert wurde. Der Siedepunkt stieg schnell bis zu 140° und überschritt nicht 145°, er hielt sich am längsten bei ca. 144°. Dieses stimmt mit dem Jodid $CH_3CH_2CH_2CHJCH_3$ (Siedepunkt 144—145°), welches wieder teils aus $CH_3CH:CHCH_2CH_3$ und teils aus $CH_2:CHCH_2CH_2CH_3$ entstehen kann.

Im Brom in der letzten Absorptionsflasche war ein wenig Bromid gebildet worden, welches, nach Waschen mit Natriumhydroxyd und Wasser und demnächst Entwässern durch Frieren, in einem Reagensglas zum Sieden erwärmt wurde. Einen bestimmten Siedepunkt anzugeben, ist wegen der geringen Stoffmenge unmöglich, doch scheint er in der Nähe von 180° zu liegen. Eine Brombestimmung wurde demnächst ausgeführt; sie gab das Resultat:

| Gefunden: | Als $C_5H_{10}Br_2$ berechnet: |
|---|---|
| 68·98% *Br* | 69·57% *Br* |

0·1541 g Bromid verbrauchten 7·03 ccm Silbernitratlösung.

In Betreff des spezifischen Gewichtes wurde festgestellt, dass es zwischen 1·64 und 1·71 liegen musste (mittels zwei Schwefelsäuremischungen von diesen spezifischen Gewichten).

Die Untersuchung der Amylene hat also in allem folgende Resultate gegeben:

1. Im ausgeschiedenen Öl findet sich ein Amylen, dessen Bromid bei ca. 185° siedet, und dessen spezifisches Gewicht ca. 1·65 ist.

2. In der Jodwasserstoffsäure ist von den entwickelten Gasen ein Jodid vom Siedepunkt ca. 144° gebildet.

3. Im Brom findet sich ein Amylenbromid von dem Siedepunkte ca. 180° und dem spezifischen Gewicht 1·64—1·71.

Da nun einerseits die entwickelten Gase ja dasselbe Amylen enthalten müssen, welches sich in flüssigem Zustand im ausgeschiedenen Öl findet, und da andererseits keine Amylene in der Schwefelsäure ab-

sorbiert waren, so sind hierdurch $a$-Methyläthyläthylen, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} C:CH_2$ und Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C:CHCH_3$, ausgeschlossen, und aller Wahrscheinlichkeit nach ist deshalb die Rede nur von Normalamylen, $CH_3CH_2CH_2CH:CH_2$, Isopropyläthylen, $(CH_3)_2CHCH:CH_2$ und $s$-Methyläthyläthylen, $C_2H_5CH:CHCH_3$.

Wenn man jetzt annähme, dass Normalamylen gebildet wäre, so müsste dieses sich grössenteils im Öl finden, da der Siedepunkt 39 bis 40° ist, und ferner müsste in der Jodwasserstoffsäure das Jodid $CH_3CH_2CH_2CHJCH_3$ vom Siedepunkt 145° gebildet worden sein. Dieses stimmt vorläufig mit den Versuchsresultaten überein. Aber jetzt fand sich noch im Brom etwas Bromid, das meiner Meinung nach nicht dem Normalamylen zuzuschreiben ist. Selbst wenn man nämlich dem Unterschied der Siedepunkte der Bromide (in dem einen Fall ca. 185° und in dem anderen ca. 180°) keine weitere Bedeutung beilegen wird, da sie keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, so ist ein anderer Umstand vorhanden, der stark dagegen spricht, dass das Normalamylen so weit gekommen wäre, nämlich, dass die Gase in einem ausserordentlich langsamen Strom (es verliefen mehrere Sekunden zwischen dem Durchgang durch die Absorptionsflasche zweier aufeinander folgenden Blasen) die rauchende Jodwasserstoffsäure passierten, und dass deshalb das Normalamylen in der geringen Menge, in welcher es überhaupt vorhanden gewesen sei, hier vollständig absorbiert worden sein muss. Ich nehme deshalb an, dass ausser Normalamylen entweder $s$-Methyläthyläthylen oder Isopropyläthylen gebildet worden ist. Da nun dieselbe Einwendung wie oben gegen $s$-Methyläthyläthylen gemacht werden kann, nämlich, dass es in der Jodwasserstoffsäure ganz absorbiert werden muss, während es dagegen angegeben wird, dass Isopropyläthylen bei niedriger Temperatur von Jodwasserstoffsäure nicht absorbiert wird, so halte ich es für wahrscheinlich, dass neben Normalamylen noch Isopropyläthylen gebildet worden ist, zumal da dieses bei ca. 21° siedet und deshalb so viel leichter von den Gasen mitgerissen wird.

Die S. 318 aufgestellten Gleichungen zeigen also wirklich den Verlauf der Elektrolyse, indem daran erinnert werden muss, dass I und III dominierend sind.

Rechnet man mittels der Gleichungen aus, wie grosse Mengen Säure hiernach für die Bildung der isolierten Produkte notwendig sind, so erreicht man eine neue Bestätigung der Richtigkeit und Vollständigkeit der Gleichungen. Die 115 g Rohöl bestanden aus etwa 3 g Amylen, 5 g Amylalkohol, 3 g Amylkapronat und 104 g Normaldekan.

Nun entsprechen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 g Amylen | (zufolge I, II und V) | 5·0 g Kapronsäure |
| 5 g Amylalkohol | ( „ I, IV und VI) | 6·6 g „ |
| 3 g Amylkapronat | ( „ I und IV) | 3·7 g „ |
| 104 g Dekan | ( „ I und III) | 169·9 g „ |
| | | In allem 185·2 g Kapronsäure. |

Da nun ca. 192 g Kapronsäure verbraucht wurden, und da ein wenig Amylen in luftförmigem Zustand weggegangen ist, so sieht man, dass die aufgestellten Gleichungen auf vollständig befriedigende Weise alles erklären, was bei der Elektrolyse vorgeht.

### Gasanalysen.

Wie früher wurden auch hier eine Reihe Analysen der entwickelten Gase ausgeführt, indem wie gewöhnlich teils die Konzentration der Lösung, teils die Stromstärke variiert wurde. Ausser Sauerstoff und Wasserstoff (und Kohlensäure, die nicht bestimmt wurde) findet sich in den Gasen etwas Amylen; da die Elektrolysen aber bei 0° ausgeführt werden, und da das Amylen deshalb grösstenteils als Flüssigkeit im Zersetzungsgefäss ausgeschieden wird, ist es nur ein Teil der wirklichen Menge, der bestimmt wird. Obgleich diese Analysen also unvollständig werden mussten, wurden sie doch ausgeführt, da grössere Schwankungen der entwickelten Amylenmengen in der Analyse der Gasarten wahrscheinlich deutliche Ausschläge geben mussten.

Aus diesen Tabellen sieht man, dass weder die Variation der Stromstärke noch die der Konzentration grössere Wirkung auf die entwickelten Amylen- oder Sauerstoffmengen ausübt, und dass diese im ganzen sehr klein sind.

Tabelle 1a.

| % Salz in Lösung | ca. 0° C.; ca. 0·5 Ampère | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Amylen | 2·35 | 3·90 | 2·70 | 2·45 |
| Sauerstoff | 0·35 | 0·45 | 0·70 | 0·70 |
| Wasserstoff | 97·30 | 95·65 | 96·60 | 96·85 |

Tabelle 2a.

| Ampère | ca. 0° C.; 10 % Lösung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| Amylen | 3·90 | 3·95 | 4·85 | 3·95 | 3·90 |
| Sauerstoff | 0·45 | 0·45 | 0·40 | 0·40 | 0·60 |
| Wasserstoff | 95·65 | 95·60 | 94·75 | 95·65 | 95·50 |

Tabelle 1b.

| % Salz in Lösung | ca. 0° C.; ca. 0·5 Ampère | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | |
| Amylen | 2·42 | 4·08 | 2·80 | 2·53 |
| Sauerstoff | 0·36 | 0·47 | 0·72 | 0·72 |

Tabelle 2b.

| Ampère | ca. 0° C.; 10 % Lösung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Amylen | 4·08 | 4·13 | 5·12 | 4·13 | 4·08 |
| Sauerstoff | 0·47 | 0·47 | 0·42 | 0·42 | 0·63 |

---

Hiermit sind meine Untersuchungen über die Elektrolyse der fetten Säuren vorläufig bendigt, und es ist hierdurch festgestellt worden, dass die Gleichungen:

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & 2C_nH_{2n+1}COOH & = 2C_nH_{2n+1}COO + H_2, \\ \text{II.} & 2C_nH_{2n+1}COO + H_2O & = 2C_nH_{2n+1}COOH + O, \\ \text{III.} & 2C_nH_{2n+1}COO & = C_nH_{4n+2} + 2CO_2, \\ \text{IV.} & 2C_nH_{2n+1}COO & = C_{2n}H_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + CO_2, \\ \text{V.} & 2C_nH_{2n+1}COO + O & = 2C_nH_{2n} + H_2O + 2CO_2, \end{array}$$

das Wesentlichste ausdrücken, was bei der Elektrolyse vorgeht[1]).

[1]) Siehe indessen später: Theoretische Betrachtungen.

(Fortsetzung folgt.)

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

# Über den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen[1].

Von

**W. B. Hardy.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Allgemein gesprochen, kommen Kolloide in drei Zuständen vor:

1. als flüssige Mischungen, kolloide Lösungen, von Graham „Sole“ genannt;

2. als feste Mischungen von flüssigen und festen Stoffen, den „Gelen“;

3. als feste Stoffe, wie z. B. trockene Kieselsäure und trockenes Glas.

Die Eigenschaft, ein Gel zu bilden, kommt nicht allen Gemischen zu, die als Kolloide bezeichnet wurden. Einige bilden Schleime und behalten auch beim gewöhnlichen Trocknen die Eigenschaft des Fliessens bei. Serumeiweiss und Wasser sind dafür ein Beispiel.

Diejenigen Kolloide, die Gele bilden, zerfallen in zwei wohlgeschiedene Klassen, je nachdem, ob der Übergang vom Sol zum Gel durch eine Umkehrung der Bildungsbedingungen umkehrbar gemacht werden kann oder nicht. Kieselsäure mit Wasser kann als Typus für den letzteren, Gelatine mit Wasser für den ersteren gelten. Wenn ein Hydrosol von Kieselsäure ein Hydrogel bildet, so ist dieses „unlöslich“. In diese Klasse gehören Hydrosole metallischer Sulfhydrate und Hydroxyde. Ein Hydrosol von Gelatine geht durch Temperaturerniedrigung in ein Hydrogel über; der Vorgang kehrt jedoch sich um, wenn die Temperatur wieder gesteigert wird. Wegen dieser Verschiedenheit bei der Erstarrung — in dem einen Falle werden nicht umkehrbare, im anderen umkehrbare Molekularaggregate gebildet — schlage ich vor, die Vorgänge durch Namen zu unterscheiden. Die Erzeugung eines unlöslichen Gels will ich „Koagulieren“, die eines löslichen Gels „Erstarren“ nennen. Diese Namengebung stimmt mit dem allgemeinen Gebrauche überein.

[1]) Mitteilung an die Royal Society, übersetzt von E. Brauer.

Die Temperatur ist der wichtigste Faktor bei der Bestimmung, ob ein Gemisch, das umkehrbare Gele bildet, sich im Zustande eines Sols oder Gels befindet. Ferner giebt es eine Grenzkonzentration der festen Phase, unterhalb deren der Gelzustand bei keiner Temperatur möglich ist.

Erstarren erfolgt in der Regel nach einer Temperaturerniedrigung. Caseïn, der Hauptеiweissbestandteil der Milch, ist meines Wissens die einzige Ausnahme. In Gegenwart von etwas freiem Alkali bildet es ein Hydrosol. Fügt man etwas Calciumchlorid oder -nitrat hinzu, so entsteht ein Gemisch, das beim Erwärmen ein Hydrogel wird und das Hydrosol beim Abkühlen zurückbildet[1]).

## I. Teil.

## Umkehrbare Kolloide.

Es kommen Systeme vor mit zwei und mit drei Komponenten, d. h. binäre und ternäre Gemische. Das binäre Gemisch Agar—Wasser wurde ziemlich ausführlich untersucht. Vorläufige Versuche wurden mit den ternären Gemischen: Gelatine—Wasser—Alkohol, Gelatine—Wasser—Quecksilberchlorid und Agar—Wasser—Alkohol angestellt. Diese Gemische sind in der Wärme homogen, aber beim Abkühlen tritt eine Trennung in zwei flüssige Phasen ein. In dem binären Systeme und dem ternären aus Agar, Wasser und Alkohol haben die zugehörigen Phasen annähernd denselben Brechungsindex. In dem ternären Systeme: Gelatine—Wasser—Alkohol ist der Brechungsindex der einen Phase so sehr von dem der anderen verschieden, dass er eine unmittelbare mikroskopische Untersuchung der Gestalt der Trennungsflächen gestattet. Aus diesem Grunde stelle ich die Behandlung dieses Falles voran.

### Das ternäre System Gelatine—Wasser—Alkohol.

Werden 13·5 g trockener Gelatine in 100 ccm einer Mischung von gleichem Volumen absoluten Alkohols und Wassers gelöst, so entsteht ein System, das bei Temperaturen über 20° klar und homogen ist. Sinkt die Temperatur unter diese Grenze, dann tritt eine Trübung auf, die, wie sich herausstellte, von dem Erscheinen flüssiger Tröpfchen herrührte, welche allmählich bis zu einer Grösse von 3 $\mu$ anwuchsen. Beim weiteren Abkühlen werden diese Tröpfchen fest und fangen an, aneinander zu kleben. Auf diese Weise bildet sich ein Gerüst aus

---

[1]) Sydney Ringer, Journ. of Physiol. **11**, 464 (1890).

kugeligen, in Reihen aneinander hängenden Massen. Dieses Gerüst ist daher offen und enthält das flüssige Gemisch in seinen Zwischenräumen. Das makroskopische Ergebnis dieser Veränderung bei fallender Temperatur ist die Umwandlung der Flüssigkeit in ein loses Gel. Die Tröpfchen können leicht von der dazwischen befindlichen Flüssigkeit mittels einer Zentrifugalmaschine getrennt werden.

Die eben beschriebene Erscheinung beruht zweifellos auf der Trennung eines homogenen Gemisches in zwei Phasen infolge einer Temperaturerniedrigung. Jede Phase enthält Wasser, Alkohol und Gelatine, und zwar kann die eine angesehen werden als eine flüssige Lösung von Gelatine in einem Alkohol—Wassergemisch, die andere als eine feste Lösung von Wasser mit einer Spur Alkohol in Gelatine. Die Phasen sind jedoch innerhalb eines kleinen Temperaturgebietes beide flüssig. Die Trennungsfläche der beiden Phasen ist gekrümmt und anfangs nicht zusammenhängend; entsprechend der geringen Grösse der Tröpfchen ist sie sehr gross.

Wenn das Gel erwärmt wird, mischen sich die beiden Phasen wieder und bilden eine klare Flüssigkeit. Infolge des Umstandes, dass die Tröpfchen aneinanderhängen, fliessen sie beim Erhöhen der Temperatur zusammen und bilden so unregelmässige Massen einer zähen Flüssigkeit, die von der anderen Phase durch eine beliebige Oberfläche getrennt ist.

Aus der unregelmässigen Form dieser Trennungsfläche und der Leichtigkeit, mit der sie durch zufällige geringe Strömungen geändert wird, folgt, dass die Oberflächenspannung zwischen den beiden Phasen hier ausserordentlich gering sein muss. Um die Beschreibung zu vereinfachen, werde ich diejenige Phase, die sich in kleinen Kugeln abtrennt, die „innere Phase“ nennen.

Die Konzentration der Gelatine im Gemisch übt einen sehr bemerkenswerten Einfluss auf die Gestaltung des Hydrogels aus. Ist sie in grosser Menge vorhanden, dann ist die innere Phase weniger zähe und von geringerem Gelatinegehalt als die äussere, und beim Abkühlen wird die äussere Phase fest. Die Wirkung der Vermehrung des Gehaltes an Gelatine über einen gewissen Betrag ist daher so, dass sich das System sozusagen umkehrt: das Gel wird jetzt von einem zusammenhängenden Gerüst gebildet, das kugelige, mit Flüssigkeit gefüllte Hohlräume enthält. Die allgemeinen mechanischen Eigenschaften des Gels, das in dieser Weise entsteht, unterscheiden sich naturgemäss sehr von denen eines Gels mit geringem Gelatinegehalt, das aus einem offenen Gerüst der festen Phase mit Flüssigkeit in den Zwischenräumen besteht.

Ein Gemisch von Gelatine, Wasser und Alkohol ist ein ternäres Gemisch, das einem solchen aus Benzol, Essigsäure und Wasser ähnelt. In jedem sind zwei nicht mischbare Stoffe und ein gemeinsames Lösungsmittel vorhanden. Die nicht mischbaren Stoffe sind Gelatine und Alkohol in dem einen, Benzol und Wasser in dem anderen Falle. Bei beiden Systemen ist die Löslichkeit der nicht mischbaren Stoffe in dem gemeinsamen Lösungsmittel sehr verschieden. Essigsäure und Wasser und Wasser und Alkohol mischen sich leicht bei steigender Temperatur, während Essigsäure und Benzol und Wasser und Gelatine sich nur dann unbegrenzt mischen, wenn die Temperatur mehr als 15° im ersteren, mehr als 40° im letzteren Falle beträgt. Die Untersuchungen von Duclaux[1]) zeigen, dass in ternären Gemischen, die den letzterwähnten Charakter tragen, die Verteilung der Gemischanteile auf die beiden Phasen mit der Veränderung der Zusammensetzung der ganzen Masse sehr variiert. Diese verschiedenen Beschaffenheiten werden durch die folgenden Zahlen dargelegt, die den Betrag an Gelatine in Grammen für 100 ccm angeben. Sie sind jedoch für die feste Phase nur angenähert, weil eine vollständige Abtrennung von der flüssigen Phase schwierig ist.

| | Gesamtgemisch | Innere Phase | Äussere Phase |
|---|---|---|---|
| $T = 15^{\circ}$ | 6·7 | 17·0 | 2·0 |
| | 13·5 | 18·0 | 5·5 |
| | 36·5 | 8·5 | 40·0 |

Die Temperatur, bei der die zusammengehörigen Phasen dieses ternären Systems sich mischen, wurde verschieden gefunden, wenn das Mengenverhältnis der Anteile geändert wurde. Eine Vermehrung des Anteils einer der beiden nicht mischbaren Komponenten bedingte eine Steigerung der Temperatur, während mit einer Vermehrung des Anteils an gemeinsamem Lösungsmittel eine Temperaturerniedrigung Hand in Hand geht.

Die Krümmung der Oberfläche, welche die Phasen abgrenzt, stellte sich nicht als konstant heraus für ein bestimmtes Gemisch. Die innere Phase bildete Tröpfchen, die gross oder klein waren, je nachdem das Gemisch langsam oder schnell abgekühlt wurde. So waren bei einem Gemisch, das 13·5 g Gelatine auf 100 ccm enthielt, die Tröpfchen sehr regelmässig 3 $\mu$ gross, wenn ungefähr 20 ccm sich langsam an der Luft abkühlten. Wurde aber mittels einer Ätherbrause rasch gekühlt, dann waren die Tröpfchen so klein, dass sie bei 400-facher Vergrösserung

[1]) Ann. chim. et phys. (5) **181**, **264** (1876).

kaum sichtbar waren. Die Wirkung der Abkühlungsweise ist dieselbe bei Gemischen mit grossem Gelatinegehalt, wo alsdann die innere Phase bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit ist. Geschieht die Abkühlung sehr schnell, dann bilden sich ausserordentlich kleine Tröpfchen; erfolgt sie langsam, dann können die Tröpfchen $10\mu$ messen (bei einem Gelatinegehalt von 36·5 %). Man kann daher allgemein sagen: Je langsamer die Trennung in zwei Phasen vor sich geht, desto kleiner und weniger gekrümmt ist die Trennungsfläche.

Wie die Art und Weise, mit der das System einer neuen Bedingung unterworfen wird, auf die Struktur einwirkt, zeigt sich besonders, wenn ein schon gebildetes Gel abgekühlt wird. Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die beiden Phasen des Agarhydrogels zeigen, dass, wenn Wärme zu- oder abgeführt wird, das Gleichgewicht zwischen den Phasen sich ändert, indem Wasser und vielleicht Agar aus der einen in die andere übergeht. Man könnte erwarten, dass dies allein durch einen Stoffübergang durch die Trennungsfläche der beiden Phasen geschieht. Das Studium der ternären Gemische legt jedoch dar, dass ein neues angenähertes Gleichgewicht auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden kann.

Wenn das Hydrogel aus Gelatine, Wasser und Alkohol langsam von 16° auf, sagen wir, 3° oder 4° abgekühlt wird, so sieht man unter dem Mikroskope keine Veränderung ausser einer solchen der Tröpfchengrösse, d. h. das neue (angenäherte) Gleichgewicht wird durch einen Austausch an der Trennungsfläche erreicht. Geschieht aber die Abkühlung schnell, etwa um 10° in ein paar Minuten, dann tritt ein zweites System kleiner Tröpfchen auf.

In allen untersuchten Gemischen wurden diese in der äusseren Phase gebildet. Wenn also die Konzentration der Gelatine in der ganzen Masse gering war, zerfiel die flüssige Phase in zwei weitere Phasen; bei grossem Gehalt an Gelatine that es die feste Phase. Demnach kann man allgemein sagen: Wenn das Hydrogel einem schnellen Temperaturabfall unterworfen wird, teilt sich die Phase, die an der konvexen Seite der Trennungsfläche liegt, in zwei sekundäre Phasen[1]). Wenn die Temperatur wieder gesteigert wird, schmelzen diese sekundären Phasen ineinander, ehe eine sichtbare Änderung in dem Verhalten der primären Phasen zu einander eintritt.

---

[1]) Die Bildung der sekundären Phasen tritt daher in derjenigen primären Phase ein, die unter dem niedrigeren hydrostatischen Drucke steht.

Sind die Phasen einmal gebildet, so besitzen sie ziemliche Beständigkeit. Bestehen die Tröpfchen aus einer festen Lösung, so kann man sie durch Hinzubringen von Wasser zu verhältnismässig grossen Dimensionen anwachsen lassen, ohne dass sie Schaden nehmen; dabei nähert sich ihr Brechungskoëffizient mehr und mehr demjenigen der äusseren Phase, so dass sie schliesslich unsichtbar werden. Eine Alkoholzugabe jedoch bringt sie wieder zu Gesichte und verursacht, dass sie einschrumpfen. Wegen dieser Beständigkeit muss man, falls sie einmal gebildet sind, die Bedingungen ihrer Bildung weit überschreiten, um sie zum Verschwinden zu bringen. Dieser Umstand würde die merkwürdige Hysteresis bei reversiblen Gelen erklären. So erstarrt eine 10%ige Lösung von Gelatine in Wasser bei 21° und schmilzt wieder bei 29·6°, und Lösungen von Agar in Wasser erstarren bei Temperaturen um 35° und schmelzen bei Temperaturen um 90°. Ähnlich verhalten sich die ternären Gemische. Bei einem solchen, das 35% Gelatine enthält, trennen sich die innere und äussere Phase bei 20°, mischen sich aber erst wieder bei 65°. Wird zu einem ternären Gemisch so viel Wasser gefügt, dass die Tröpfchen beträchtlich schwellen, so ist das System instabil, und die beiden Phasen mischen sich sofort, wenn sie mechanisch bewegt werden.

Die Eigenschaften des ternären Systems: Alkohol, Gelatine und Wasser sind folgende:

1. Unterhalb einer bestimmten Temperatur besteht das System aus zwei Phasen, die durch eine gut ausgebildete Fläche voneinander getrennt sind. Die Temperatur, bei der die Trennung eintritt, hängt von den Anteilen der Komponenten am Gemisch ab. Vermehrt man die Gelatine, so liegt die Temperatur höher; das Gleiche bewirkt eine Vermehrung des Alkohols. Die Zunahme an dem gemeinsamen Lösungsmittel, dem Wasser, jedoch erniedrigt die Temperatur, bei der sich der zweiphasige Charakter des Systems entwickelt.

2. Beide Phasen sind zuerst flüssig; bei weiterer Abnahme der Temperatur wird eine fest.

3. Die Trennungsfläche ist gekrümmt und nicht zusammenhängend. In einigen Fällen genau wie infolge einer sekundären Änderung gehen die unzusammenhängenden Massen der inneren Phase ineinander über.

4. Je langsamer sich die beiden Phasen bilden, desto kleiner und weniger gekrümmt ist die Trennungsfläche.

5. Die Phase der festen Lösung bildet sich zuweilen an der konkaven, zuweilen an der konvexen Seite der Trennungsfläche. Das erstere

geschieht, wenn der Gehalt an Gelatine klein ist, das letztere, wenn er gross ist.

Aus der letzten Eigenschaft (5.) folgt, dass ein Hydrogel nach zwei verschiedenen Weisen aufgebaut sein kann. Es kann aus einer festen Masse bestehen, die kugelige Tröpfchen enthält, oder aus festen Tröpfchen, die aneinanderhängen und so ein Gerüst bilden, in dessen Zwischenräumen Flüssigkeit gehalten wird. Diese zwei Typen bedingen wichtige mechanische Eigenschaften. Das erste ist fest und elastisch und behält seine Struktur auch unter hohem Drucke unverändert bei. Das zweite ist spröder und zeigt eine Neigung zu freiwilliger Schrumpfung, die von einem fortwährenden Wachsen der Berührungsoberfläche oder möglicherweise von einer Vereinigung der Tropfen herrührt. Diese Gele mit einem offenen festen Gerüst zeigen daher ganz besonders die Eigenschaft der freiwilligen Schrumpfung, die Graham „Synäresis“ nannte.

Bei der Bildung eines Hydrogels vom zweiten Typus treten zwei verschiedene Ereignisse ein. Das erste ist die Abtrennung von Tröpfchen, die schnell fest werden; das zweite ist die Verkettung dieser Tröpfchen zu einem Gerüst in der flüssigen Phase. Das erste ist die Trennung eines homogenen Gebildes in zwei Phasen; das zweite ist eine Erscheinung, die mit der Lagerung der in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen verwandt ist. Es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Ereignisse nicht unmittelbar mit einander verknüpft sind.

### Binäre Gemische (Agar—Wasser).

Ich kenne kein binäres umkehrbares System, bei welchem sich der optische Charakter der beiden Phasen genügend unterschiede, um eine unmittelbare mikroskopische Prüfung der Trennungsfläche zuzulassen. Es ist aber leicht zu beweisen, dass in einem solchen System, wie Agar und Wasser, die Eigenschaft der Gelbildung auf dem Auftreten zweier Phasen beruht.

Der benutzte Agar wurde wie folgt aus dem des Handels bereitet. Die Streifen wurden in ein grosses Volum destillierten Wassers einen Tag lang gelegt; das Wasser wurde dann abgelassen und ein grosser Teil des absorbierten Wassers mittels einer kräftigen Presse abgepresst. Die Streifen wurden dann wieder in destilliertes Wasser eingehängt und nach 48 Stunden getrocknet und gepresst. Dieses Auswaschen wurde einige Wochen fortgesetzt. Die Streifen wurden dann geschmolzen, das Hydrosol filtriert und das Filtrat erstarren lassen. Das so erhaltene Hydrogel wurde zerkleinert und wieder einige Wochen lang in mehr-

fach gewechseltes destilliertes Wasser gebracht. Auf diese Weise wurde ein farbloses Gel erhalten, das frei von allen diffundierenden Stoffen war. Es schien unnötig, Vorsichtsmassregeln gegen Mikroorganismen zu treffen. Mit dem Entfernen der Salze hörte das Agar auf, ihnen einen geeigneten Boden zu bieten.

### Wirkungen des Druckes auf das Agarhydrogel.

Wenn Gele, die 1 bis 3%[1]) Festes enthalten, zerteilt und leicht mit der Hand gepresst werden, so tropft eine Flüssigkeit ab. Um diese zu sammeln, wurde eine Schraubenpresse benutzt. Das Gel wurde in Stücke geschnitten und in feinen Baumwollkanevas gehüllt, der durch monatelanges Behandeln mit heissem und kaltem destillierten Wasser von löslichen Substanzen befreit worden war. Das Ganze kam dann unter eine Schraubenpresse, und die beim Pressen austretende Flüssigkeit wurde gesammelt. Wenn sie aufhörte, wurde das Feste, das im Kanevas zurückgeblieben war, in eine Stöpselflasche gethan.

Die Flüssigkeit erwies sich als eine Agarlösung. Denn nachdem sie dreimal filtriert und dann zu einem kleinen Volumen eingedunstet worden war, bildete sich ein typisches klares Gel. Aus den Resultaten des Studiums von ternären Gemischen folgt mit Sicherheit, dass die ausgepresste Flüssigkeit eine Lösung von Agar in Wasser und der zurückgebliebene feste Stoff eine Lösung von Wasser in Agar ist. Es wurde nun der Einfluss der Zusammensetzung des Gels und der Temperatur auf die Verteilung von Wasser und Agar in den beiden Phasen bestimmt. Die prozentische Zusammensetzung wurde so ermittelt, dass von jeder eine bekannte Menge getrocknet und gewogen wurde, unter der Annahme, dass der Rückstand nur aus Agar bestand. Die Resultate, die auf diese Weise erhalten wurden, sind wegen der Sorgfalt, mit der die Gels von fremden Stoffen befreit wurden, als sehr nahe frei von Fehlern zu betrachten, die durch die obige Annahme hineinkommen könnten. Ausserdem wurde der trockene Rückstand immer daraufhin untersucht, ob er fähig sei, mit Wasser ein typisches Agargel zu bilden.

### Experimentelle Schwierigkeiten.

Die zur Trennung der zwei Phasen benutzte Methode erscheint beim ersten Anblick grob; sie erwies sich aber als sehr wirksam. Ein grosser Fehler, der vermieden werden musste, war der, dass man statt

[1]) Das soll heissen: 1—3 g in 100 g.

der reinen flüssigen Phase in Wirklichkeit eine Flüssigkeit auspresst, die unter Druck durch eine Membran geht (unter Druck filtriert wird). Eine besonders konstruierte Presse, bei der der Stempel das Gel unmittelbar gegen eine Scheibe Kanevas drückte, war unbrauchbar. Es war dazu eine sehr grosse Kraft nötig, und die erhaltene Flüssigkeit war fast reines Wasser.

Um zu einem Erfolge zu kommen, mussten direkte oder grosse Drucke vermieden werden. Das Gel wurde lose in ein langes Kanevassäckchen gepackt, und dieses durch Gegeneinanderdrücken der Enden deformiert. Der Druck, der nötig ist, um reichlich Flüssigkeit zu erhalten, ist jetzt klein, denn das feste Gerüst des Gels wird durch das Reiben am Kanevas zerstört und in kleine Teile umgewandelt, während die Flüssigkeit leicht ihren Weg durch die groben Poren des Kanevas findet. Steigert man den Druck, so wird eine agararme Flüssigkeit herausgepresst, während bei geändertem, mässigem Drucke die Konzentration der ausgepressten Flüssigkeit, wie durch Bestimmung des festen Anteiles in der Ausbeute verschiedener Stufen bewiesen wurde, nahezu konstant blieb und nur ein wenig mit der Zeit abnahm.

Die ausgepressten Flüssigkeiten wurden filtriert, ehe das Feste bestimmt wurde; dies erniedrigte dessen Betrag nur um sehr wenig.

Die folgenden Zahlen zeigen die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Flüssigkeit in dem Masse, als das Gel vollständiger ausgepresst wird. Aufeinander folgende gleiche Mengen der ausgepressten Flüssigkeit enthalten trockenes Agar.

in 100 ccm $T = 14^{\circ}$.

| 1. Versuch | 2. Versuch |
|---|---|
| 0·12 | 0·11 |
| 0·14 | 0·12 |
| 0·1 | 0·09 |

Der mechanische Druck, der zur Trennung der Phasen angewendet wird, wird ihre Zusammensetzung durch Deformation der Trennungsfläche ändern. Dieser Fehler kann nicht beurteilt werden.

## Der Einfluss des Mengenverhältnisses der beiden Komponenten auf die Zusammensetzung der Phasen.

Es wurden zwei Mengen eines ziemlich konzentrierten Gels genommen. Zu der einen wurde Wasser gefügt, um das Gel zu verdünnen, und dann wurden beide auf 100° erhitzt und gleiche Teile von jeder in zwei zylindrische, mit Glasstopfen versehene Gefässe von identischer

Gestalt und Grösse gebracht. Die beiden Gefässe wurden dann zur Abkühlung beiseite gestellt.

Nach 48 Stunden wurden aus verschiedenen Stellen des Gels Stücke ausgeschnitten und zur Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung benutzt.

580 g von jedem Gel wurden ausgepresst. Die Resultate sind folgende:

| | Agar in 100 g des Gels | Ausgepresste Flüssigkeit | | Feste Lösung | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Volum | Agar | Volum | Agar |
| | g | ccm | % | ccm | % |
| $T = 18°$ | 1·1 | 440 | 0·1 | 140 | 4·7 |
| | 3·3 | 230 | 0·14 | 350 | 5·6 |
| in einem zweiten Versuch: | | | | | |
| $T = 15°$ | 1·6 | — | 0·12 | — | — |
| | 2·2 | — | 0·14 | — | — |

Daraus ergiebt sich, dass eine Vermehrung der Konzentration des Agars im Gemisch eine Zunahme des Agars in beiden Phasen hervorruft. Eine Erklärung dieser Beziehung wird später beigebracht und erörtert werden.

**Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Phasen.**

Dieser wurde bestimmt durch Eingiessen einer grossen Menge des Hydrosols in eine Anzahl Glasgefässe derselben Grösse und Gestalt. Jedes Gefäss enthielt 600 ccm des Hydrosols. Sie wurden gut verschlossen und langsam auf die Zimmertemperatur abgekühlt. Nach 48 Stunden kamen sie in Zimmer von bekannter Temperatur und blieben darin 5 bis 7 Tage, ehe ihr Inhalt der Pressung unterworfen wurde. Es ist klar, dass bei diesen Versuchen die inneren Änderungen des Gels diejenigen sind, welche auf ein Auf- oder ein Absteigen der Temperatur gegenüber der Zimmertemperatur folgen. Bei anderen Versuchen wurde das Hydrosol bis auf, aber nicht unter die Beobachtungstemperatur abgekühlt. Dieser Unterschied ist wichtig, weil es sich herausstellte, dass die Zusammensetzung der Phasen für eine bestimmte Temperatur verschieden war, wenn sie die niedrigste einer absteigenden, oder wenn sie die höchste einer aufsteigenden Reihe war. Dies zeigt sich deutlich in den beiden Kurven $AB$ und $AB'$ (Fig. 1). Die Pfeile zeigen die auf- oder absteigende Richtung der Temperaturänderungen an.

Thut man für den Augenblick die verschiedene Wirkung einer aufsteigenden und absteigenden Temperaturänderung beiseite, so zeigen

I. Agargehalt des Gemisches 1·6 %.

| | Temperatur | % Agar in der ausgepressten Flüssigkeit | % Agar in der festen Phase |
|---|---|---|---|
| Aufsteigende Reihe | 14° | 0·14 | — |
| | 33 | 0·29 | — |
| | 50 | 0·80 | — |
| Absteigende Reihe | 14 | 0·14 | — |
| | 33 | 1·10 | — |

II. Agargehalt des Gemisches 2·23 %.

| | Temperatur | % Agar in der ausgepressten Flüssigkeit | % Agar in der festen Phase |
|---|---|---|---|
| Aufsteigende Reihe | 13° | 0·12 | 4·7 |
| | 36 | 0·25 | 5·0 |
| Absteigende Reihe | 5 | 0·09 | 3·0 |
| | 13 | 0·12 | 4·7 |
| | 36 | 0·47 | 3·2 |

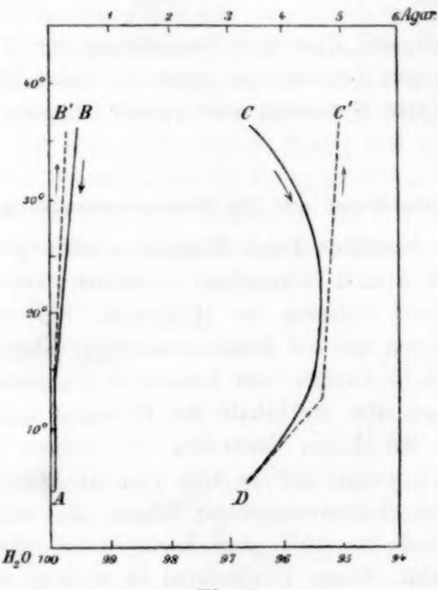


Fig. 1.

diese Versuche, dass 1. ein Agarhydrogel ein Gebilde aus einem mehr festen Anteil und einem flüssigen ist, dass 2. jede dieser beiden Phasen Agar und Wasser enthält, dass endlich 3. die Zusammensetzung der Phasen in geringerem Masse von dem Mengenverhältnis Agar : Wasser in der ganzen Masse, in grösserem Masse von der Temperatur abhängt.

Während es sehr wohl möglich ist, dass durch diese Versuche nur eine

Annäherung an die thatsächliche Zusammensetzung der beiden Phasen bei verschiedenen Temperaturen erreicht wird, ist es doch klar, dass sie zuverlässige Kenntnis zweier Punkte übermitteln. Diese sind erstens das ausgesprochene „Nachhinken", der passive Widerstand gegen Änderungen, wie es beim System Agar—Wasser auftritt. Der Unterschied in der Zusammensetzung der Phasen, je nachdem die Temperatur in auf- oder absteigender Reihe erhalten wurde, zeigt, wie langsam das System sein schliessliches Gleichgewicht erreicht[1]). Zweitens scheinen mir die experimentellen Ergebnisse ziemlich klar die allgemeine Form eines Teils der Konzentration—Temperatur—Kurve zu zeigen. Ich gebe die Kurve so, wie sie in den Zahlen des Versuches II erscheint. *AB* und *CD* sind die Kurven für das System: Lösung von Agar in Wasser, Lösung von Wasser in Agar, Dampf. Nimmt man an, dass sie die allgemeine Form der Kurven wiedergeben, dann folgt vermöge des Theorems von Le Chatelier, dass der Übergang von dem System: Lösung von Wasser in Agar, Dampf in das System: Lösung von Wasser in Agar, Lösung von Agar in Wasser, Dampf von einer Wärmeausgabe begleitet wird, wenn er längs der Isothermen von 5° bis 20° stattfindet, dagegen von einer Wärmeaufnahme, wenn er längs der Isothermen 20° bis 35° geschieht, während der Übergang von dem System: Lösung von Agar in Wasser, Dampf in zwei Lösungen und Dampf immer eine Wärmeaufnahme zur Folge hat.

Ich habe diese Ableitung nicht experimentell gestützt, aber sie findet genügende Sicherheit in folgenden Thatsachen. Wenn man Wasser in reinem trockenen Agar sich bei 14° auflösen lässt, wird eine beträchtliche Menge Wärme ausgegeben. Bringt man 1 ccm trockenen Agars in groben Pulver zu 10 ccm Wasser, so steigt die Temperatur um mehr als 6°[2]), während Kontrollversuche mit sorgfältig getrocknetem,

[1]) Die Systeme Salicylsäure und Wasser und Thoriumsulfat und Wasser sind vielleicht vergleichbare Fälle. Das erstere giebt leicht zwei flüssige Phasen, die sich jedoch durchaus im labilen Gleichgewichte befinden (Bancroft, Phase-Rule, S. 105). Im letzteren Falle können über ein grosses Temperaturgebiet hin übersättigte Lösungen erhalten werden, und sogar in Gegenwart der festen Hydrate dauert die Erreichung des Gleichgewichtes oft Stunden oder Tage (Bancroft, l. c. S. 54; oder Roozeboom, Diese Zeitschr. 5, 198). Das Nachhinken bei Kolloiden, wie es klar in den Untersuchungen van Bemmelens über die Wirkung der Zeit auf das Kieselsäurehydrogel zu Tage tritt, hört auf, aussergewöhnlich zu sein, wenn man bedenkt, dass eine der Phasen fest ist. Gele erreichen das Gleichgewicht immer noch viel schneller als z. B. ein Metallbarren, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist, dass das Gleichgewicht niemals erreicht werden mag.

[2]) Das Quecksilber im Beckmannschen Thermometer wurde über die Skala hinaus in das obere Reservoir getrieben.

feinstem Graphit oder Sand eine Temperatursteigerung von 0·15°, beziehentlich 0·17° ergaben. Wiedemann und Lüdeking[1]) fanden auch, dass trockene Gelatine Wasser unter Wärmeausgabe aufnimmt, dass aber Wärme absorbiert wird, wenn wassergesättigte Gelatine in Wasser gelöst wird.

Ich habe die allgemeine Form der Kurve AB auf einem Wege bestätigt, bei dem alle Fehler vermieden sind, die auf das Auspressen der flüssigen Phase aus dem Gel zurückgeführt werden können. Eine cylindrische, 15 cm hohe Gelsäule wurde durch zwei vertikale, zu einander rechtwinklige Schnitte in vier gleiche Stücke geschnitten. Von diesen wurde je eines in eine von vier gleichgrossen und gleichgestalteten Glasgefässen gebracht und eben mit Wasser bedeckt. Zwei dieser Flaschen hatten eine Woche die Temperatur 14° und zwei 44°. In beiden Fällen hatte das Wasser etwas von dem Agar gelöst und enthielt in 100 g Lösung 0·50 g, beziehentlich 0·12 g trockenen Agars.

Die Kurven AB und CD, nach oben verlängert, werden in einem bestimmten Punkte, dem der vollkommenen Mischbarkeit von Agar und Wasser zusammentreffen. Ich habe diesen Punkt festzulegen versucht dadurch, dass ich die Intensitätsänderungen eines Strahles polarisierten, rechtwinklig zum Strahle reflektierten Lichtes beobachtete, wenn ein paralleles Lichtbündel durch ein sich langsam abkühlendes Hydrosol geschickt wurde. Die Beobachtungen, die sich erst in einem Anfangszustand befinden, haben nicht erlaubt, den Punkt festzulegen.

Das Studium der ternären Gemische unter dem Mikroskope macht die Annahme wahrscheinlich, dass die aufwärts verlängerten Kurven AB und CD einen Punkt treffen, jenseits dessen es ein Gleichgewicht nicht zwischen einer flüssigen und einer festen Lösung, sondern zwischen zwei flüssigen Lösungen giebt.

Der erste Forscher, der das Gelieren auf die Bildung zweier Phasen, eine flüssige und eine feste, zurückführte, war van Bemmelen[2]). Er machte über die Bildung und den Bau der Gele andeutende Angaben, die sich hauptsächlich auf die Art und Weise stützten, in der amorphe Stoffe aus einer Lösung gefällt werden, und er ward zu dem Schlusse geführt, dass „die Koagulation oder Abscheidung eines Gels aus einer Lösung mir wie eine ähnliche Erscheinung vorkommt; also eine Entmischung, wobei nicht zwei sich gänzlich trennende Schichten entstehen, sondern:

---

[1]) Wied. Ann. (N. F.) **25**, 145 (1885).
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 20 (1898).

1. ein Gewebe einer Substanz, die einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Übergang zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande darstellt, und welche die eigentümliche Beschaffenheit besitzt, welche kolloid genannt wird,

2. eine zwischen diesem Gewebe eingeschlossene Flüssigkeit."

Van Bemmelen beachtet jedoch nicht, dass diese beiden Teile als zwei Phasen im Sinne des Phasengesetzes angesehen werden können, da es ja keine scharfe Grenze zwischen ihnen giebt[1]), und er schliesst daher, dass das Phasengesetz nicht zur Aufklärung der Erscheinung verwendet werden könne. Diese Anschauung gründet sich auf ein so eingehendes Studium des Gleichgewichtes zwischen dem Wassergehalte verschiedener Gele und dem Dampfdrucke, dass man ihm grosses Gewicht beilegen muss. Die Kurven der Gleichgewichtspunkte sind gleichmässig gekrümmte Linien, wenn die Entwässerung genügend langsam ist; ist diese aber relativ schnell, so tritt ein plötzlicher Wechsel der Richtung (Fig. 2) auf, wenn der Wassergehalt stark vermindert wird (1 bis $2 H_2O$ auf $1 SiO_2$).

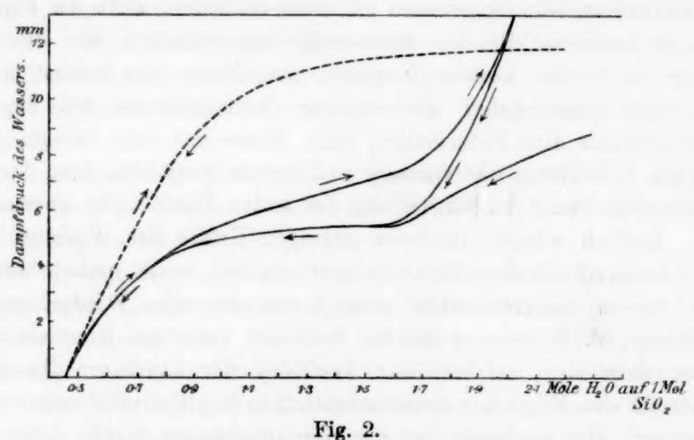



Fig. 2.

Es ist möglich, dass die Form dieser Kurven nicht notwendig von der Abwesenheit einer Trennung der flüssigen und festen Anteile des Gels abhängig ist. Wenn man überlegt, wie klein die gegenseitige Löslichkeit von Kieselsäure und Wasser ist, und wie klein daher der Einfluss ist, den eine gegebene Menge Kieselsäure auf den Dampfdruck selbst einer kleinen Menge Wasser ausübt, so ist es wahrscheinlich, dass die Form der Kurve mehr durch die Wirkung sekundärer Ein-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 121 (1898).

flüsse, wie z. B. der Kapillarität, die von dem Bau des Gels abhängt, als durch die unmittelbare Wechselwirkung von Kieselsäure und Wasser bestimmt wird. Die Kapillarität würde darauf gerichtet sein, den Dampfdruck zu erniedrigen[1]), mit dem das Gel in umso grösserem Masse beim Gleichgewichte sich geltend macht, je kleiner die Zwischenräume in dem festen Gerüst des Gels infolge der Vermehrung des Wassergehaltes werden. Das Bestreben, die Oberflächenenergie an der Trennungsfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Stoffe auf ein Minimum zu verringern, das sich in der freiwilligen Schrumpfung einiger dieser Hydrogele ausspricht, würde darauf hinwirken, den Dampfdruck, mit dem sich das Gel am Gleichgewichte beteiligt, zu steigern; aber die Wirkung dieses Einflusses würde sich in dem Masse vermindern, wie die Oberfläche durch Vermehrung des Wassergehaltes vermindert wird. Diese beiden gleichzeitigen charakteristischen Einflüsse würden allein die allmähliche Verminderung des Dampfdruckes beim Gel bewirken, wenn der flüssige Anteil abnimmt. Der Knick in der Richtung der Kurve, sobald die Entwässerung verhältnismässig rasch und nahezu vollständig gewesen ist, muss eintreten, wenn die kapillaren Zwischenräume in dieselbe Grössenordnung gelangen wie die festen Massen (z. B. die kleinen Kugeln), aus denen das Gerüst gebildet wird, und wenn daher eine weitere Verminderung der kapillaren Zwischenräume eine Deformation jener Masse mit sich bringt, wofern nicht die Entfernung des Wassers so langsam geschieht, dass der überaus langsame Gang der Einstellung der festen Phase nicht überschritten wird. Endlich würden die sehr geringen Kräfte der Wiederaufnahme von Flüssigkeit durch vollständig getrocknetes, nicht umkehrbares Gel unter diesem Gesichtspunkte nicht notwendig eine Wiederherstellung der Phase, d. h. eine wirkliche Reaktion zwischen Kieselsäure und Wasser darstellen, sondern das Ausfüllen der kapillaren Räume mit Wasser als eine Folge der ausserordentlichen Kapillarität dieser winzigen Kapillaren. Die Kapazität für die Wiederaufnahme würde daher durch jedes Agens vermindert werden, das das vollständige Zusammenfallen des trockenen Gels erleichtert und so die kapillaren Zwischenräume zerstört. Das thut z. B. Wärme, und van Bemmelen fand, dass ein kurzes Erhitzen auf Rotglut die wiederaufnehmende Kraft des Kieselsäuregels zerstörte[2]).

---

[1]) Der Dampfdruck, der von van Bemmelen gemessen wurde, ist derjenige der freien Oberfläche des Gels. Er ist analog dem an den offenen Enden einer Anzahl kapillarer, mit Flüssigkeit gefüllter Röhren herrschenden Dampfdrucke.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 289 (1896).

Es giebt ein binäres System, bei dem das Gelieren ein nichtumkehrbarer Vorgang (d. h. eine Koagulation) ist, das leicht unter dem Mikroskop untersucht werden kann. Das Hydrosol ist ein ternäres System, zusammengesetzt aus Wasser, einer Spur Säure oder Alkali und derjenigen Modifikation des Eiweisses, die man durch Erhitzen auf 100° erhält. Es tritt Koagulation ein, wenn Säure und Alkali entfernt werden. Sobald man sich dem Koagulierungspunkt nähert, wachsen die Eiweissteilchen in dem Hydrosol, wodurch Kugeln von 0·75—1 $\mu$ Durchmesser gebildet werden. Diese ordnen sich in Reihen, die aneinander kleben, so dass ein offenes Netz mit regelmässigen Maschen entsteht[1]). In diesem Falle ist der Vorgang der Gelbildung derselbe, wie er so leicht bei ternären Gemischen verfolgt werden kann, und in beiden Fällen trennt eine definierte Fläche die beiden Phasen. Es ist wahrscheinlich, dass das Kieselsäurehydrogel auf dieselbe Weise entsteht, da Picton und Lindner auf optischem Wege gezeigt haben, dass, sobald der Koagulierungspunkt in die Nähe kommt, immer grössere Kieselsäureteilchen in dem Hydrosol auftreten[2]). Diese Teilchen können feste Lösungen von Wasser in Kieselsäure oder auch grosse Anhäufungen wasserfreier Kieselsäure sein. Ich neige der Meinung zu, dass die letztere Anschauung die wahrscheinlichere ist; denn wären es Lösungen, so ist es schwierig einzusehen, weshalb der Vorgang nicht umkehrbar sein sollte.

In dem Falle der umkehrbaren Systeme: Agar—Wasser oder Gelatine—Wasser—Alkohol scheinen die Teilchen von der Natur einer festen Lösung zu sein.

Das System Agar—Wasser besteht aus zwei Komponenten, und deswegen sollte ein nonvariantes System durch vier gleichzeitige Phasen vollständig bestimmt sein. Ein Gel besteht aus drei Phasen, nämlich zwei Lösungen und einer Dampfphase; es sollte daher ein monovariantes[3]) System sein. Das heisst, die Zusammensetzung der Phasen müsste bestimmt sein, wenn entweder die Temperatur oder der Druck der Dampfphase festgelegt würde. Die Versuche zeigen, dass dies nicht der Fall ist: die Zusammensetzung der Phasen ist nicht konstant für eine gegebene Temperatur. Dieses Ergebnis kann auf den passiven Widerstand

[1]) Der Vorgang ist im einzelnen vom Autor an einer früheren Stelle beschrieben worden: Journal of Physiology **24**, 182 (1899), und die Aufklärung, welche das Mikroskop über die Art giebt, auf welche nicht umkehrbare Gele sich bilden, ist dort besprochen.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. **61**, 148 (1892).

[3]) d. h. ein System, das nur eine Freiheit besitzt.

des Systems gegen Änderungen zurückgeführt werden, der mit der Bildung einer festen Phase auftritt. Mit dem Hinblick hierauf würden, falls die Geschwindigkeit der Reaktion bekannt wäre, die Phasen bestimmt sein, wenn die Zeit eingeführt würde und einen bestimmten, endlichen Wert annähme. Das ist die Methode, die Bancroft für die Behandlung solcher Fälle vorschlägt[1]); es ist aber möglich, dass es mehr als $n+2$ unabhängige Variabeln giebt, so dass das Hydrogel kein monovariantes System ist. In einem gewöhnlichen System sind die Variabeln: die Komponenten ($n$), die Temperatur und der Druck. Agar—Wasser ist jedoch ein System mit zwei Bestandteilen, mit Temperatur und mit zwei Drucken. Das folgt aus der Thatsache, dass die Fläche, die die flüssige und feste Phase trennt, gekrümmt ist. Thatsächlich wird das System eher dargestellt von zwei Lösungen, die durch eine Membran getrennt werden, welche nur für eine Komponente durchlässig ist; denn, während Wasser leicht durch die Trennungsfläche hindurchgeht, scheint Agar, der die schwere, unbewegliche, solchen organischen Stoffen charakteristische Molekel besitzt, dazu nicht im stande zu sein. Wählt man daher die Zeit begrenzt und kurz, so kann die Trennungsfläche als praktisch undurchlässig für den einen Bestandteil betrachtet werden. Wie Bancroft[2]) bei einem Systeme zweier Lösungen, die durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind, auseinandersetzt, giebt es hier zwei Drucke, und die Anzahl der Phasen in einem nonvarianten Systeme wird $n+3$ betragen, wenn die Zahl der Bestandteile $n$ ist. Das Hydrogel ist ein System dreier Phasen, und um daher, diesem Gesichtspunkte folgend, die Zusammensetzung zu fixieren, müsste man die Temperatur und einen Druck festlegen. Diese Beziehung würde wahrscheinlich zutreffen, wenn die Krümmung der Trennungsfläche festgelegt werden könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall; und um die Zusammensetzung der Phasen zu fixieren, müsste man entweder die Temperatur und beide Drucke, den der inneren sowohl als den der äusseren Phase, bestimmen, oder die Temperatur, einen Druck und die Form der Trennungsfläche. Praktisch können wir nur die Temperatur und den Druck der äusseren Phase bestimmen. Ich erhielt zwei Phasen, die durch eine ebene Oberfläche getrennt waren, wenn ich ein Hydrosol langsam in einem elektrischen Felde abkühlte. Diese Methode wird brauchbar sein, wenn das Hydrosol im stande ist, sich von den Einwirkungen zu erholen, die bei seiner Bildung gewirkt haben.

---

[1]) The Phase Rule, Seite 234. [2]) l. c.

Die Methode, bekannte Gewichte trocknen Agars und Wassers zu nehmen und bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu halten, bis Gleichgewicht eingetreten ist, ist zwar sehr einfach, hat aber unglücklicherweise den Fehler, dass trockenes Agar ein vorgebildetes System ist. Der Bau des Hydrogels, aus dem es erhalten wurde, wird durch Trocknen nicht zerstört, und das System ist bestrebt, sich in den alten Umrissen wieder herzustellen, indem es die ursprünglichen Kapillarräume anfüllt.

Fassen wir diese Bemerkungen zusammen, so können wir das Agarhydrogel als ein System von drei Phasen, einer festen, einer flüssigen und einer dampfförmigen auffassen. Das Gleichgewicht wird durch das chemische Potential der Komponenten in den verschiedenen Phasen, durch zwei Drucke und durch die Temperatur, bestimmt. Andere hereinspielende Variabeln sind die Kapillartension und die Oberflächenenergie zwischen flüssiger und fester Phase. Ich habe keine Messungen darüber angestellt, wie schnell das System sein Gleichgewicht erreicht, aber das ähnliche System: Gelatine und Wasser, kommt auf einen konstanten Schmelzpunkt 24 Stunden nach der Gelbildung[1]).

[1]) van der Heide, Gelatinöse Lösungen.

# Die Dissociation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte[1]).

Von

**W. C. D. Whetham.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Es ist bekannt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, welche durch das Auflösen molarer Mengen von verschiedenen Säuren und Salzen in einer bestimmten Menge desselben hervorgerufen wird, annähernd proportional ist der Anzahl der Ionen, die, wie man annimmt, um die elektrische Leitfähigkeit erklären zu können, von den Stoffen gebildet werden. Wird hingegen die Konzentration der Lösung einer solchen Substanz vermehrt, dann fangen die molare Gefrierpunktserniedrigung und die äquivalente Leitfähigkeit an zu variieren, und zwar um Beträge, die in einzelnen Fällen einander entsprechen, in anderen sehr voneinander verschieden sind.

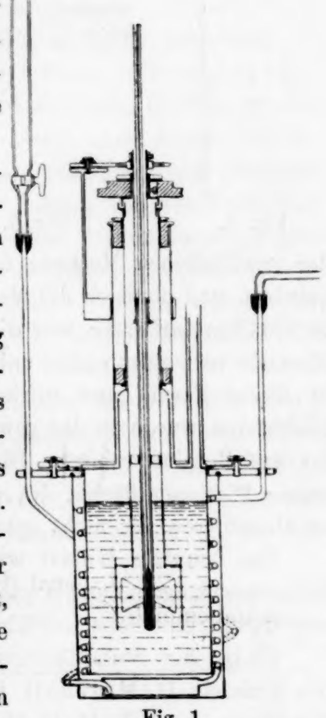
Dies liess es wünschenswert erscheinen, sowohl die Ausdehnung wie auch die Genauigkeit von unserer experimentellen Kenntnis dieser Beziehungen zu vergrössern. Gefrierpunktsbestimmungen an sehr verdünnten Lösungen sind ausserordentlich schwierig, weil kleine Temperaturdifferenzen hierbei zu messen sind, und die Ergebnisse verschiedener Beobachter gehen weit auseinander. Andererseits sind ausreichende Versuche über Dissociation der entsprechenden Lösungen nur bei höheren Temperaturen ausgeführt worden, anstatt beim Gefrierpunkte, bei welchem sie bestimmt werden mussten, um vergleichbar zu sein. Die Thatsache ferner, dass der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit für Lösungen verschiedener Konzentration verschieden ist, lehrt, dass die Werte der Dissociation sich ändern würden, wenn die Temperatur sich änderte.

Herr E. H. Griffiths unternahm deshalb die Prüfung der Gefrierpunkte mit Benutzung des Platinthermometers, und diese Abhandlung enthält einen Bericht über entsprechende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 0°.

---

[1]) Auszug aus einer Mitteilung an die Royal Society, übersetzt von E. Brauer.

Um eine mögliche Einwirkung des Glases auf das benutzte Lösungsmittel zu vermeiden, wurde beschlossen, das Wasser aus einer Platinblase zu destillieren, es in Platingefässen aufzufangen, und sowohl Gefrierpunkt wie elektrische Messung in Platingefässen vorzunehmen. Der Bau der Widerstandszelle ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Wände des Gefässes selbst wurden als die eine Elektrode benutzt; ein isoliert darin aufgehängtes Platingehäuse bildet die andere. Dieses enthält eine Flügelschraube aus Platin, die, an einer Welle befestigt, mittels Schnurlaufs in Umdrehung versetzt werden kann. Sie dient dazu, Temperaturunterschiede in der Flüssigkeit auszugleichen und die frisch angesetzte Lösung zu mischen. Die Schraubenwelle ist hohl und unten geschlossen; sie enthält ein Thermometer.


Fig. 1.

Statt mit einer starken Lösung zu beginnen und allmählich zu verdünnen, erschien es besser, mit einer bestimmten Menge des reinen Lösungsmittels zu beginnen, und nach Beobachtung seines Widerstandes gewogene Mengen einer Standlösung von bekanntem Gehalte mit Hilfe des Platingefässes, Fig. 2, hinzuzubringen. Das Gefäss entleert sich selbst, wenn ein Flüssigkeitsstrom durch geringes Vermehren des Luftdruckes am Halse hervorgerufen wird.

Um eine bestimmte Menge des Lösungsmittels zu erhalten, wurde etwas mehr als das nötige Volum in die Zelle gebracht, und der Flüssigkeitsspiegel erhielt dann die richtige Höhe durch Absaugen des überflüssigen durch ein enges Platinrohr in ein Glasgefäss, Fig. 3. Das Ende der Kapillare kommt immer in dieselbe relative Lage zur Widerstandszelle, und hält man den Unterdruck beim Saugen konstant, gleich dem einer Wassersäule von etwa 30 cm Höhe, so ist die Menge des in der Zelle zurückgebliebenen Lösungsmittels (Wasser) konstant innerhalb eines Zehntelgramms. So hinterliessen drei unabhängige Zurücknahmen 219·60, 219·63 und 219·59 g. Auch wenn die Zelle auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt wurde, ergaben die Messungen dasselbe.

Das Platingefäss war von einem weiteren Gefässe aus Messing um-

geben; in dem Zwischenraum befanden sich mehrere Windungen von einem Metallrohr, durch das hindurch mittels einer Luftpumpe Ätherdampf gesogen und so das ganze Gefäss abgekühlt werden konnte. Der Apparat war endlich noch in einem grossen, mit schmelzendem Eis gefüllten Kupferbecken befestigt.

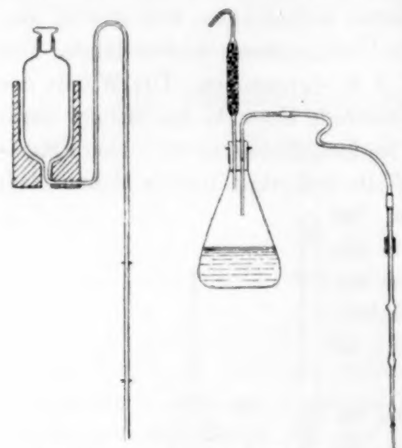


Fig. 2. Fig. 3.

Die Widerstandsmessungen wurden mit der Wechselstrommethode ausgeführt, aber das gewöhnlich benutzte Telephon ward durch ein d'Arsonvalgalvanometer ersetzt. Dies geschah unter Benutzung eines sich drehenden Kommutators, der gleichzeitig die Verbindung der Brücke mit der Batterie und mit dem Galvanometer wechselte. Die Benutzung der gewöhnlichen Methode der Wheatstonschen Brücke war dadurch gegeben, und obgleich die Messungen in der Zelle zwischen 10 Ohm und 50000 Ohm variierten, war die Genauigkeit doch wenigsten $^1/_{1000}$. Diese Methode vermeidet einige unbequeme periodische Störungen und scheint in dieser Form ganz zufriedenstellend zu sein. Die Oberfläche der Elektroden wurde in der gewöhnlichen Weise platiniert, jedoch nachher bis auf Rotglut erhitzt. Dieser Prozess ergiebt eine rauhe, ziemlich grosse Platinoberfläche, die weniger geneigt ist, Stoffe aus der Lösung zu absorbieren, als nicht erhitztes Platinschwarz.

Das benutzte Wasser war dreimal destilliert worden, zweimal mit Kaliumpermanganat und einmal mit einer Spur von Kaliumbisulfat. Es hatte eine durchschnittliche Leitfähigkeit von $0{\cdot}9 \times 10^{-15}$ *cgs*-Einheiten bei 18°.

Einige der Standlösungen für den ersten Tell der Arbeit wurden von Fräulein D. Marshall bereitet, und die meisten bei den letzten Messungen von G. Hall im chemischen Universitätslaboratorium zu Cambridge unter Anleitung des Herrn H. J. H. Fenton. Andere wurden vom Verfasser hergestellt aus umkrystallisierten Salzen von der Firma Kahlbaum in Berlin.

Aus dem Gewichte des angewandten Lösungsmittels und dem der hinzugefügten Menge Standlösung war es leicht, die Konzentration ($m$) der entstehenden Lösung in Grammäquivalenten des gelösten Stoffes auf 1000 g der Lösung zu berechnen. Alle Versuche wurden mit so verdünnten Lösungen angestellt, dass diese Art, $m$ zu definieren, prak-

tisch zu demselben Resultate führt, als wenn das Grammäquivalent auf 1000 g des Lösungsmittels oder auf 1 l der Lösung bezogen wäre. Die Unterschiede werden in den Kurven erst sichtbar in den Fällen der stärksten Lösungen einiger der benutzten Stoffe.

Der beobachtete Widerstand ist wegen kleiner Abweichungen der Temperatur von 0° und wegen der Vermehrung des Flüssigkeitsvolums im Widerstandsgefässe durch Hinzugabe der Standlösung korrigiert.

Der reziproke Wert dieses Widerstandes ist die Leitfähigkeit in willkürlichen Einheiten. Von dieser ist die entsprechende Leitfähigkeit des Lösungsmittels in denselben Einheiten abgezogen. Die erhaltene Leitfähigkeit $k$, die dem hinzugefügten gelösten Stoffe zukommt, ist durch $m$ dividiert, und der Quotient, $k/m$, als Ordinate aufgetragen, während der Wert von $m^{1/3}$, eine der durchschnittlichen Entfernung der Molekeln proportionale Zahl, als Abscisse dient. Aus diesen Kurven wurde der Maximalwert von $k/m$ bestimmt und unter der Voraussetzung, dass die gemessene Dissociation der Lösung als das Verhältnis zwischen dem wirklichen Wert $k/m$ und seinem Maximum angesehen werden kann, als der Punkt vollständiger Dissociation betrachtet.

Die für die Dissociationen erhaltenen Werte wurden, wie in der folgenden Tabelle beispielsweise angegeben ist, zusammengestellt und zum Entwerfen der Kurven benutzt.

Schwefelsäure. Hergestellt im chemischen Laboratorium durch Hinzufügen einer berechneten Menge Schwefeltrioxyd zu destillierter Säure. Nach mehrfachem Umkrystallisieren entstand ein Produkt $H_2SO_4$, das bei $+ 10.5^0$ schmolz. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst und die Konzentration der Lösung mit der Baryumsulfatmethode bestimmt.

Tabelle 1.

$^1/_2 H_2SO_4 = 49.04$ Lösungsmittel. Gewicht $= 219.42$. $R = 40420$.

| | $m$ | $m^{1/3}$ | $R$ | $k/m$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | $3.254 \times 10^{-5}$ | 0.0319 | 3106 | 9.122 | 0.809 |
| II | 9.628 „ | 0.0459 | 954.3 | 10.62 | 0.941 |
| III | $2.001 \times 10^{-4}$ | 0.0585 | 444.7 | 11.10 | 0.984 |
| IV | 3.558 „ | 0.0709 | 247.8 | 11.26 | 0.999 |
| V | 6.340 „ | 0.0859 | 139 | 11.26 | 0.998 |
| VI | $1.425 \times 10^{-3}$ | 0.1125 | 63.11 | 11.09 | 0.984 |
| VII | 2.411 „ | 0.1341 | 37.75 | 10.90 | 0.967 |
| VIII | 3.423 „ | 0.1507 | 27.25 | 10.73 | 0.951 |
| IX | 4.729 „ | 0.1678 | 20.05 | 10.53 | 0.934 |
| | | Im Glasgefäss. | | | |
| I | $3.660 \times 10^{-3}$ | 0.1541 | 1789 | 0.1552 | 0.948 |
| II | 5.381 „ | 0.1752 | 1246 | 0.1516 | 0.926 |
| III | $1.158 \times 10^{-2}$ | 0.2262 | 615.7 | 0.1426 | 0.871 |
| IV | 1.747 „ | 0.2595 | 424.4 | 0.1347 | 0.837 |

Ähnliche Messungen wurden an Kaliumchlorid, Baryumchlorid, Kupfersulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumferricyanid und Kaliumbichromat ausgeführt.

Bei Betrachtung der Kurven bemerkt man zunächst, dass in Fällen in denen es möglich war, Werte für die Dissociation bei 18° aus Kohlrauschs Werk zu erhalten, die Dissociationskurve für 0° merklich von

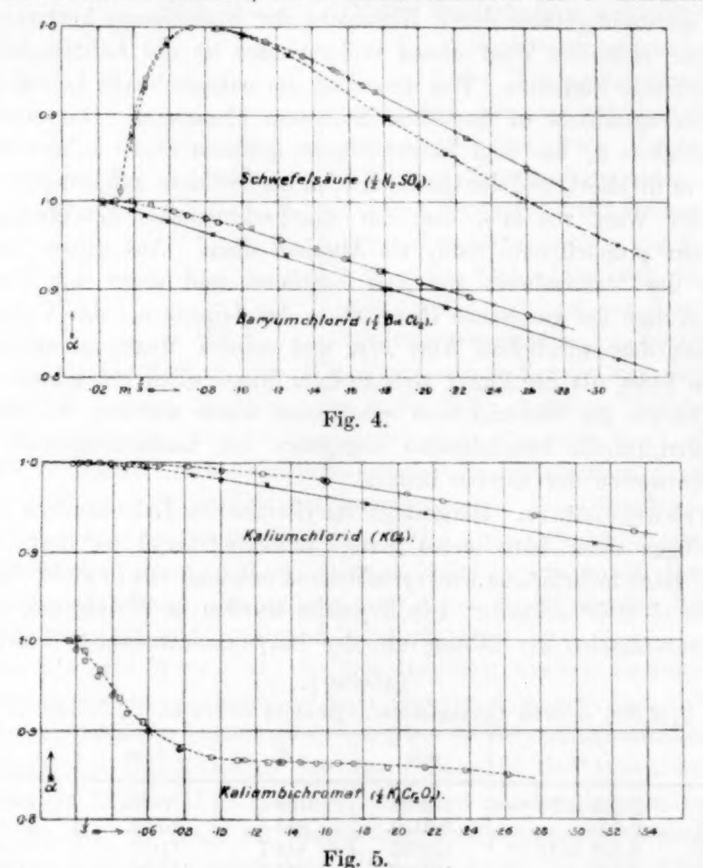



Fig. 4.

Fig. 5.

der für 18° verschieden ist, indem die Dissociation bei der höheren Temperatur schneller abfällt mit wachsender Konzentration. Die Werte für 0° sind durch Punkte mit kleinen Kreisen, diejenigen für 18° durch Kreuze gekennzeichnet. Mit Kupfersulfat wurden sowohl Messungen bei 0° als auch bei 18° nach derselben Methode ausgeführt; diese letzteren sind mit Kreuzen in Kreisen bezeichnet; sie ergeben eine Kurve, welche mit Kohlrauschs Beobachtungen bei mässigen Konzentrationen

übereinstimmt, bei äusserster Verdünnung aber sich von ihnen unterscheidet.

Den normalen Kurventypus zeigen Kaliumchlorid, Baryumchlorid u. s. w. Die Kurve für Schwefelsäure weicht davon ab, wie andere Beobachter, die Glasgefässe benutzten und bei höheren Temperaturen arbeiteten, schon früher gefunden haben. Der Abfall dieser Kurve bei

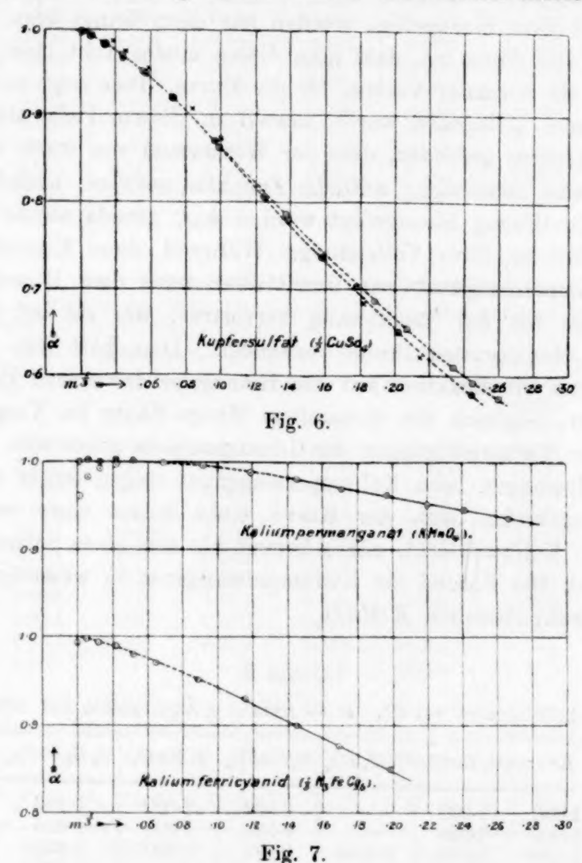



Fig. 6.

Fig. 7.

grösster Verdünnung wurde auch bei Lösungen anderer Säuren und Alkalien beobachtet, und man hat ihn gewöhnlich damit erklärt, dass man annahm, der wirksame Teil der Säure vermindere sich, weil sie mit den zurückgebliebenen Verunreinigungen des Lösungsmittels in Reaktion trete. Die Erscheinung ist jedoch zu konstant, als dass diese Erklärung genügen könnte; sie mag vielleicht mit der Thatsache in Verbindung stehen, dass man ein solches Verhalten nur bei Lösungen

antrifft, deren gelöster Bestandteil die Ionen Wasserstoff und Hydroxyl zu bilden vermag, die 1. die Ionen des Lösungsmittels sind, und die 2. grössere Geschwindigkeiten besitzen als die anderen Ionen.

Der Abfall in der Kurve für Kaliumpermanganat andererseits ist höchstwahrscheinlich einer Einwirkung auf die Verunreinigungen des Lösungsmittel zuzuschreiben. Die Wirkung ist vollständig, nachdem der erste Anteil Salz hinzugefügt worden ist; denn bringt man eine Korrektion in dem Sinne an, dass man diesen ausser Acht lässt, dann ergiebt sich ein normaler Verlauf für die Kurve. Dies zeigt sich deutlich aus der Figur. Hingegen wurde sowohl in diesem Falle als auch bei der Schwefelsäure gefunden, dass der Widerstand von stark verdünnten Lösungen eine allmähliche zeitliche Zunahme aufwies, nachdem etwas von der Standlösung hinzugefügt worden war, gerade als brauchte die Reaktion Zeit zu ihrer Vollendung. Während diese Eigentümlichkeit beim Kaliumpermanganat nur unmittelbar nach dem Hinzufügen der ersten Probe von der Standlösung hervortrat, war sie bei der Säure auch nach der zweiten Probe vorhanden. Dies hält den Gedanken aufrecht, dass die Reaktion mit der Hinzugabe der ersten Probe nicht zu Ende ist, obgleich die vorhandene Menge Säure im Vergleich zum Betrage der Verunreinigungen des Lösungsmittels gross sein muss.

Die Messungen beim Kaliumpermanganat zeigen ferner noch, dass der Neigungswinkel dem der Kurve eines Salzes einer einbasischen Säure, z. B. Kaliumchlorid, näher kommt als dem eines Salzes, wie z. B. Kupfersulfat. Die Formel für Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung ist daher wahrscheinlich $KMnO_4$.

Tabelle 2.

Dissociationskoëffizienten bei 0°. $m$ = Anzahl g-Äquivalente auf 1000 g Lösung.

| $m$ | $KCl$ | $^1/_2 BaCl_2$ | $^1/_2 H_2SO_4$ | $^1/_2 CuSO_4$ | $KMnO_4$ | $^1/_3 K_3FeCy_6$ | $^1/_2 K_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·00001 | 1·000 | 1·000 | — | 0·998 | 1·000 | 0·998 | 0·991 |
| 0·00002 | 1·000 | 1·000 | — | 0·993 | 1·000 | 0·996 | 0·980 |
| 0·00005 | 1·000 | 0·998 | 0·880 | 0·981 | 1·000 | 0·991 | 0·952 |
| 0·0001 | 0·999 | 0·995 | 0·944 | 0·967 | 1·000 | 0·985 | 0·929 |
| 0·0002 | 0·998 | 0·990 | 0·984 | 0·947 | 0·999 | 0·977 | 0·902 |
| 0·0005 | 0·996 | 0·980 | 1·000 | 0·908 | 0·998 | 0·961 | 0·880 |
| 0·001 | 0·992 | 0·969 | 0·992 | 0·863 | 0·993 | 0·944 | 0·870 |
| 0·002 | 0·987 | 0·953 | 0·974 | 0·807 | 0·986 | 0·919 | 0·864 |
| 0·005 | 0·976 | 0·925 | 0·931 | 0·717 | 0·971 | 0·876 | 0·863 |
| 0·01 | 0·962 | 0·896 | 0·883 | 0·638 | 0·955 | 0·834 | 0·858 |
| 0·015 | 0·952 | 0·876 | 0·851 | 0·591 | 0·944 | — | 0·853 |
| 0·02 | 0·944 | 0·860 | 0·825 | 0·557 | 0·934 | — | 0·847 |
| 0·03 | 0·932 | 0·833 | 0·784 | 0·509 | | | |

## Tabelle 3.

Dissociationskoëffizienten bei 0°. *m* = Anzahl g-Äquivalente auf 1000 g Lösung.

| *m* | *KCl* | $^1/_2 BaCl_2$ | $^1/_2 H_2SO_4$ | $^1/_2 CuSO_4$ | $KMnO_4$ | $^1/_3 K_3FeCy_6$ | $^1/_2 K_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^1/_{131072}$ | 1·000 | 1·000 | — | 0·999 | 1·000 | 0·999 | 0·994 |
| $^1/_{65536}$ | 1·000 | 1·000 | — | 0·996 | 1·000 | 0·997 | 0·985 |
| $^1/_{32768}$ | 1·000 | 0·999 | 0·795 | 0·988 | 1·000 | 0·994 | 0·969 |
| $^1/_{16384}$ | 1·000 | 0·997 | 0·901 | 0·978 | 1·000 | 0·990 | 0·947 |
| $^1/_{8192}$ | 0·999 | 0·994 | 0·958 | 0·963 | 1·000 | 0·983 | 0·921 |
| $^1/_{4096}$ | 0·998 | 0·988 | 0·991 | 0·940 | 0·998 | 0·974 | 0·895 |
| $^1/_{2048}$ | 0·995 | 0·980 | 1·000 | 0·909 | 0·996 | 0·962 | 0·880 |
| $^1/_{1024}$ | 0·992 | 0·969 | 0·992 | 0·865 | 0·993 | 0·944 | 0·870 |
| $^1/_{512}$ | 0·988 | 0·954 | 0·974 | 0·809 | 0·987 | 0·920 | 0·865 |
| $^1/_{256}$ | 0·979 | 0·934 | 0·944 | 0·743 | 0·977 | 0·889 | 0·863 |
| $^1/_{128}$ | 0·968 | 0·908 | 0·901 | 0·666 | 0·962 | 0·850 | 0·861 |
| $^1/_{64}$ | 0·951 | 0·875 | 0·847 | 0·587 | 0·942 | — | 0·852 |
| $^1/_{32}$ | 0·930 | 0·831 | 0·779 | 0·505 | | | |

## Tabelle 4.

Dissociattonskoëffizienten bei 0°.
*n* = Anzahl der Mole Lösungsmittel auf 1 Mol gelösten Stoff.

| *m* | *KCl* | $^1/_2 BaCl_2$ | $^1/_2 H_2SO_4$ | $^1/_2 CuSO_4$ | $KMnO_4$ | $^1/_3 K_3FeCy_6$ | $^1/_2 K_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20000000 | — | — | — | — | — | 0·998 | — |
| 10000000 | — | 1·000 | — | 0·997 | — | 0·997 | 0·990 |
| 5000000 | 1·000 | 1·000 | — | 0·992 | 1·000 | 0·994 | 0·976 |
| 2000000 | 1·000 | 0·998 | 0·894 | 0·979 | 1·000 | 0·987 | 0·949 |
| 1000000 | 1·000 | 0·994 | 0·950 | 0·965 | 1·000 | 0·979 | 0·925 |
| 500000 | 0·999 | 0·989 | 0·989 | 0·944 | 1·000 | 0·969 | 0·901 |
| 200000 | 0·997 | 0·979 | 1·000 | 0·902 | 0·999 | 0·949 | 0·878 |
| 100000 | 0·994 | 0·966 | 0·989 | 0·856 | 0·997 | 0·926 | 0·870 |
| 50000 | 0·992 | 0·950 | 0·970 | 0·797 | 0·993 | 0·897 | 0·866 |
| 20000 | 0·094 | 0·922 | 0·924 | 0·705 | 0·982 | 0·846 | 0·862 |
| 10000 | 0·974 | 0·893 | 0·875 | 0·626 | 0·969 | — | 0·858 |
| 5000 | 0·960 | 0·857 | 0·814 | 0·545 | 0·952 | — | 0·846 |
| 2000 | 0·935 | — | — | — | 0·923 | | |

## Tabelle 5.

Angenäherte Äquivalentleitfähigkeiten bei 0° in c. g. s-Einheiten $\times 10^{13}$.
*m* = Anzahl g-Äquivalente auf 1000 g Lösung.

| *m* | *KCl* | $^1/_2 BaCl_2$ | $^1/_2 H_2SO_4$ | $^1/_2 CuSO_4$ | $KMnO_4$ | $^1/_3 K_3FeCy_6$ | $^1/_2 K_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·00001 | 807 | 765 | — | 704 | 756 | 964 | 833 |
| 0·00002 | 807 | 764 | — | 701 | 756 | 962 | 823 |
| 0·00005 | 807 | 763 | 2309 | 692 | 756 | 957 | 800 |
| 0·0001 | 806 | 761 | 2477 | 682 | 756 | 951 | 780 |
| 0·0002 | 805 | 757 | 2582 | 668 | 755 | 943 | 758 |
| 0·0005 | 804 | 750 | 2624 | 641 | 755 | 928 | 739 |
| 0·001 | 800 | 741 | 2603 | 609 | 751 | 911 | 731 |
| 0·002 | 796 | 729 | 2556 | 569 | 746 | 887 | 726 |
| 0·005 | 787 | 708 | 2443 | 506 | 735 | 846 | 725 |
| 0·01 | 776 | 685 | 2317 | 450 | 722 | 805 | 721 |
| 0·015 | 768 | 671 | 2233 | 417 | 714 | — | 716 |
| 0·02 | 761 | 658 | 2165 | 393 | 706 | — | 711 |
| 0·03 | 752 | 638 | 2057 | 359 | | | |

Die Kurve für Kaliumbichromat besteht anscheinend aus zwei Teilen; möglicherweise ist das ein Zeichen dafür, dass die Ionen bei verschiedenen Konzentrationen verschieden sind.

Um die Resultate zusammenzustellen, wurden aus den Kurven abgerundete Zahlen entnommen und in Tabelle 2—5 verzeichnet.

Die drei Tabellen enthalten die Dissociationskoëffizienten bei 0°; die Konzentrationen sind hierbei in verschiedener Weise angegeben. Tabelle 5 enthält angenäherte Werte für die äquivalenten Leitfähigkeiten bei 0°. Diese waren für die Bestimmung der Dissociation nicht nötig, da ein einziger Wert der konstanten Zelle, der durch Vergleich der Messungen am Kupfersulfat bei 18° mit Kohlrauschs absoluten Werten erhalten worden war, dazu benutzt wurde, ausser bei den Kaliumchloridlösungen, welche in der von Kohlrausch für dies Salz angegebenen Weise reduziert wurden. Die Fehler werden klein sein, denn die in der Zelle zurückgelassene Menge Lösungsmittel war immer nahezu konstant, und das ist ein Mass für die Genauigkeit, mit der die Zelle nach dem Auseinandernehmen wieder zusammengesetzt wurde. Die Resultate sind jedoch nicht so genau wie die für die Dissociationskoëffizienten.

---

# Die Härte der einfachen Körper.

Von

J. R. Rydberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

Auf der 67. Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Lübeck 1895 suchte ich in einem Vortrag: „Ein neues Forschungsgebiet der physikalisch-chemischen Wissenschaften" die grosse Bedeutung hervorzuheben, welche eine quantitative Untersuchung über den Einfluss des Stoffes auf die Eigenschaften der Körper für die Physik nicht weniger als für die Chemie haben würde, indem die Wissenschaft dadurch von Spezialstudien der einzelnen Stoffe zu einem allgemeinen Studium der Materie gelangen könnte. Um die dort ausgesprochenen Ansichten zu begründen und das Bedürfnis genauerer Bestimmungen der einzelnen Zahlenwerte darzulegen, habe ich das schon vorhandene Zahlenmaterial bearbeitet und die Eigenschaften der Grundstoffe als Funktionen des Atomgewichtes studiert. Da aber diese Untersuchungen, welche alle bekannten Eigenschaften der Grundstoffe umfassen müssen, erst nach längerer Zeit abgeschlossen werden können, will ich hier als Beispiel eine der am wenigsten beobachteten Eigenschaften der Grundstoffe darstellen, um zu zeigen, dass auch mit dem gegenwärtig zugänglichen Materiale wenigstens eine allgemeine Vorstellung von dem Verlaufe der Funktionen gewonnen werden kann.

Das Beispiel, das vorgelegt werden soll, ist *die Härte der einfachen festen Körper als Funktion des Atomgewichts*, und wir wollen uns diesmal damit begnügen, die Härte der Körper in der zehngradigen Skala von *Mohs* auszudrücken.

Dieselbe ist wie bekannt:

| | |
|---|---|
| Diamant | 10 |
| Korund | 9 |
| Topas | 8 |
| Quarz | 7 |
| Orthoklas | 6 |
| Apatit | 5 |
| Flussspat | 4 |
| Kalkspat | 3 |
| Gips | 2 |
| Talk | 1 |

Genaue Angaben über die fragliche Eigenschaft kommen sehr spärlich vor. Die vollständigsten, welche hier unten angeführt werden, sind der Encyclopaedia Brittanica **16**, 380 entnommen. Es sind dieselben, welche in den Handbüchern der Mineralogie angeführt werden, und sie gehören den als Mineralien vorkommenden einfachen Körpern an.

| Stoff | Härte | Stoff | Härte |
|---|---|---|---|
| *C* (Diamant) | 10 | *Pb* | 1·5 |
| *Cu* | 2·5—3 | *S* | 1·5—2·5 |
| *Ag* | 2·5—3 | *Se* | 2 |
| *Au* | 2·5—3 | *Te* | 2 —2·5 |
| *Zn* | 2 | *Fe* | 4·5 |
| *As* | 3·5 | *Pd* | 4·5—5 |
| *Sb* | 3 | *Ir* | 6 —7 |
| *Bi* | 2·5 | *Pt* | 4 —4·5 |

Daneben findet man folgende Angaben von Calvert und Johnson (Pogg. Ann. **108**, 575. 1859) nach einer Skala, welche das relative Gewicht angiebt, welches einen stumpfen Stahlkegel in 30 Minuten bis zur Tiefe von 3·5 mm einzudrücken vermag, wenn man für Gusseisen die Zahl 1000 annimmt.

| Stoff | Härte | Stoff | Härte |
|---|---|---|---|
| *Fe* | 948 | *Au* | 167 |
| *Pt* | 375 | *Cd* | 108 |
| *Cu* | 301 | *Bi* | 52 |
| *Al* | 271 | *Sn* | 27 |
| *Ag* | 208 | *Pb* | 16 |
| *Zn* | 183 | | |

Aus diesen Angaben, welche von der Skala abgesehen in mehreren Beziehungen von den vorhergehenden abweichen und auch eine etwas verschiedene Bedeutung besitzen dürfen, gehen folgende Relationen hervor, von denen wir unten Gebrauch machen werden:

$$Cu > Ag > Au, \quad Cu > Al > Ag, \quad Pt > Cu, \quad Au > Cd > Sn.$$

Ausser solchen in Zahlen ausgedrückten Werten der Härte finden wir in den chemischen Handbüchern eine Menge relative Angaben, welche sich mit grösserer oder geringerer Sicherheit in dieselbe Skala überführen lassen wir die übrigen. Nach Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl. 1888, folgt hier eine Reihe solcher relativen Werte. Die Härte wird durch das chemische Zeichen des Grundstoffes bezeichnet.

Es ist klar, dass im allgemeinen wenigstens > und < „beinahe gleich“ bezeichnen, > „ein wenig grösser“, < „ein wenig kleiner als“,

so dass die fraglichen Unterschiede nur Bruchteile eines Grades der Skala angeben.

$K$ (15°) = Wachs
$K$ (0°) spröde
$Na$ (gew. Temp.) = Wachs
$Na$ (— 20°) ziemlich hart
$Na$ (0°) sehr dehnbar
$Li > Na$
$Rb$ (10°) = Wachs
$Cs$ sehr weich
$Ca > Pb$
$Sr > Ca$
$Zn$ ziemlich hart
$Cd > Sn$
$Pb$ weich
$Tl < Pb$
$Hg$ mit dem Messer schneidbar
$Ce$ = Kalkspat
$Al$ (gegoss.) = $Ag$
$Al$ (gehämm.) = $Fe$ (weiches)
$In < Pb$
$Ga$ mit dem Messer schneidbar
$Mn$ hart
$Co > Fe$
$Ni$ sehr hart
$Cr$ = Korund
$Mo > Ag$
$Mo$ (kohlenhaltig) > Topas
$U$ < Stahl
$Sn > Pb$
$Sn < Au$
$Sb$ hart
$Bi$ hart
$Au < Ag$
$Pt < Cu$
$Ru = Ir$
$Os$ > Glas
$B$ > Korund
$B$ beinahe = Diamant
$Si$ > Glas
$P$ (gewöhnl.) = Wachs
Flussspat > $P$ (rot) > Kalkspat

Aus den vorstehenden Angaben wollen wir jetzt für so viele einfache Körper wie möglich Werte nach der Skala von Mohs abzuleiten suchen. Auf grössere Genauigkeit können wir natürlich keinen Anspruch machen, sondern müssen zufrieden sein, wenn die relative Härte mit einiger Sicherheit festgestellt werden kann. Wir werden die Grundstoffe in Ordnung nach den Gruppen des periodischen Systems behandeln.

### Gruppe 1.

Unter den Alkalimetallen findet man zunächst folgende Ordnung:

$$Li > K > Na > Rb > Cs.$$

Setzen wir die Härte des Wachses = 0·5, so bekommen wir vorschlagsweise mit einem Unterschied von 0·1:

$$Li = 0{\cdot}6,\ K = 0{\cdot}5,\ Na = 0{\cdot}4,\ Rb = 0{\cdot}3,\ Cs = 0{\cdot}2.$$

Für $Cu$, $Ag$, $Au$ wird die Härte übereinstimmend auf 2·5—3 angegeben. Nach Calvert und Johnson ist aber $Cu > Ag > Au$, und die Differenz $Cu - Ag > Ag - Au$. Wir setzen darum:

$$Cu = 3{\cdot}0,\quad Ag = 2{\cdot}7,\quad Au = 2{\cdot}5.$$

### Gruppe 2.

Nach der Beziehung $Sr > Ca = Pb = 1{\cdot}5$ können wir $Ca = 1{\cdot}5$, $Sr = 1{\cdot}8$ annehmen.

Für *Zn* besitzen wir einerseits die Angabe $Zn = 2$, andererseits $Ag > Zn > Au$ und *Zn* „ziemlich hart“. Wir dürften der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir $Zn = 2{\cdot}5$ setzen. Weiter haben wir $Cd > Sn$. Nun ist $Sn > Pb$, d. h. $2 > Sn > 1{\cdot}5$, so dass wir $Sn = 1{\cdot}8$ annehmen können, also $Cd > 1{\cdot}8$. Andererseits ist nach Calvert und Johnson $Au > Cd$, somit $2{\cdot}5 > Cd$. Wir setzen dann $Cd = 2{\cdot}0$. Was *Hg* betrifft, wird nur angegeben, dass es „mit dem Messer schneidbar ist“. Die Härte kann also annäherungsweise $= Pb$ angenommen werden. $Hg = 1{\cdot}5$.

Die Härte von *Mg* habe ich durch Vergleichung mit *Zn* und *Sn* bestimmt und $Zn > Mg > Sn$ gefunden oder $2{\cdot}5 > Mg > 1{\cdot}8$. Wir nehmen als Näherungswert $Mg = 2{\cdot}0$ an.

## Gruppe 3.

Von den Grundstoffen der dritten Gruppe haben wir zuerst die Angabe $B >$ Korund, also $> 9$ und *B* beinahe = Diamant = 10. Somit setzen wir $B = 9{\cdot}5$. Aus den Angaben von Calvert und Johnson geht hervor, dass $Cu > Al > Ag$ oder $3 > Al > 2{\cdot}7$. Da zugleich $Cu - Al < Al - Ag$, bekommen wir $Al = 2{\cdot}9$. *Ga* „lässt sich mit dem Messer schneiden“. Wir nehmen $Ga = Pb = 1{\cdot}5$ an. Weiter haben wir $In < Pb$ und $Tl < Pb$. Wir setzen nach der allgemeinen Bemerkung über die wahrscheinliche Bedeutung der Zeichen $In = Tl = 1{\cdot}2$.

## Gruppe 4.

In der vierten Gruppe ist $C = 10$. Nach der Angabe $Si >$ Glas kann $Si = 7$ angenommen werden. Wir haben schon oben die Werte $Sn = 1{\cdot}8$, $Pb = 1{\cdot}5$ begründet. Aus $Ce =$ Kalkspat folgt $Ce = 3$.

## Gruppe 5.

Unter den fünfwertigen Grundstoffen finden wir für die beiden allotropischen Formen von *P* die Angaben *P* (gewöhnlich) = Wachs, Flussspat $> P$ (rot) $>$ Kalkspat oder *P* (gewöhnlich) $= 0{\cdot}5$, *P* (rot) $= 3{\cdot}5$. Weiter $As = 3{\cdot}5$, $Sb = 3{\cdot}0$, $Bi = 2{\cdot}5$, welche Werte wir beibehalten werden. Indessen findet man auch $Sb = 3{\cdot}3$ und $3{\cdot}5$, und nach Calvert und Johnson ist $Cd > Bi > Sn$, d. h. $Bi = 1{\cdot}9$, was jedoch allzu niedrig erscheint.

## Gruppe 6.

In der sechsten Gruppe hat *S* die Härte $1{\cdot}5 - 2{\cdot}5$. Als Mittel nehmen wir $S = 2{\cdot}0$ an. Nach den bestimmten Angaben ist $Se = 2{\cdot}0$,

*Te* = 2·3, wenn der Mittelwert auch hier benutzt wird. Ebenso haben wir exakt *Cr* = Korund = 9. Die Beziehung *Mo* > *Ag* giebt den Wert *Mo* = 3, während die Angabe *Mo* (kohlenhaltig) > Topas *Mo* = 8·5 bedeuten würde. Der letztere Wert erscheint indessen wahrscheinlicher als der erste. Endlich ist *U* < Stahl ungefähr als *U* = 5 zu deuten.

## Gruppe 7 und 8.

Die Härte der noch übrigen Metalle der *Fe*- und *Pt*-Gruppen liegt zwischen *Pt* = 4 — 4·5 und *Os* > Glas, welches wir als mit *Pt* = 4·3 und *Os* = 7·0 gleichbedeutend ansehen. Weiter haben wir direkt oder als Mittelwerte *Fe* = 4·5, *Pd* = 4·8, *Ir* = 6·5 und, da *Ru* = *Ir*, auch *Ru* = 6·5. Die Angabe *Pt* < *Cu* verdient Beachtung, kann aber gegen die exakten Angaben nicht zur Geltung kommen. Aus *Co* = 4·8 und die Angaben „*Mn* hart", „*Ni* sehr hart" würden auch als Bezeichnungen für Härtegrade gegen 5 gedeutet werden können. Der grosse Einfluss, welchen Verunreinigungen, besonders *C*, in diesen Fällen ausüben, macht aber die Werte sehr unsicher.

Sehen wir von der Unvollkommenheit der Mohsschen Skala ab, so finden wir jedoch zwei Fehlerquellen, welche die Genauigkeit der hier angenommenen Zahlenwerte beeinflussen. Die erste, welche den meisten Konstantenbestimmungen gemeinschaftlich ist, bezieht sich auf die Unvollkommenheit des untersuchten Materials, welches im allgemeinen weder chemisch, noch physikalisch näher definiert ist. Diese Bemerkung gilt besonders von den natürlichen Mineralien, die sicher alle in grösserem oder geringerem Masse Verunreinigungen enthalten haben. Die widersprechenden Angaben *Pt* > *Cu* und *Pt* < *Cu* rühren ohne Zweifel von Vergleichungen zwischen Material verschiedener Art her. Die andere Fehlerquelle ist natürlich die Unsicherheit unserer Schätzungen der Bedeutung der relativen Angaben. Eine Prüfung der einzelnen Zahlen zeigt jedoch, dass wir nur in den seltensten Fällen einen möglichen Fehler von 0·5 zu befürchten haben, und dass die Unsicherheit bei der Mehrzahl der kleineren Werte 0·3 nicht überschreitet. Es geht aus einer Betrachtung der Kurve hervor, dass die gegenseitige Lage der benachbarten Grundstoffe durch Verschiebungen solcher Grösse nicht wesentlich verändert wird, so dass unter allen Umständen die Kurve im grossen und ganzen eine richtige Vorstellung von dem Verlauf der Funktion geben muss.

Die Grundstoffe, für welche keine Angaben vorliegen, sind *H, He, Be, N, O, F, A, Cl, Sc, Ti, V, Gm, Br, Y, Zr, Nb, Rh, J, Ba, La, Di, Ta, W, Th.* Die Härte derjenigen, die bei gewöhnlicher Temperatur

gasförmig sind, nämlich *H, He, N, O, F, A, Cl*, kann sicherlich sehr niedrig angesetzt werden, wahrscheinlich $< 0.5$. *Br* und *J* dürften zunächst kommen, *Br* um 0·5, *J* zwischen 0·5 und 1·0. Darnach folgen *Be, Sc, Gm, Y, Ba, La, Di* mit Härtegraden zwischen 2 und 4, weiter *Ti, V, Zr, Nb, Rh, Ta, W, Th*, welche härter als 4 zu sein scheinen.

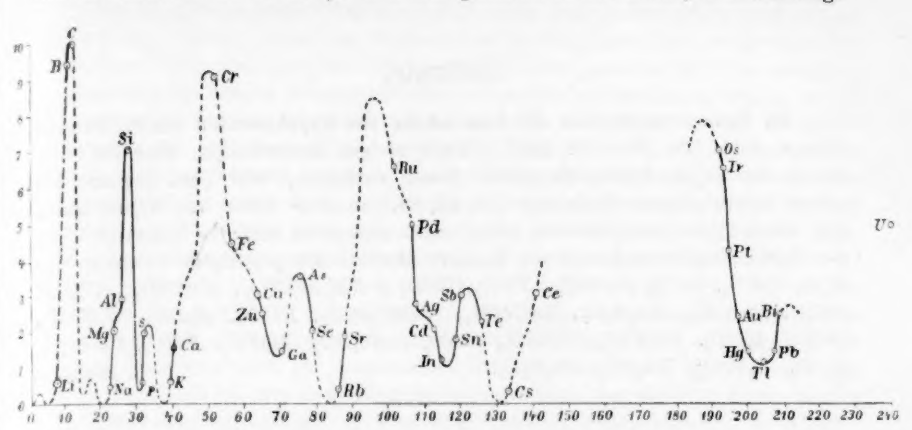
Folgende Tabelle enthält in Ordnung nach dem periodischen Systeme die oben gefundenen Werte und, eingeklammert, die wahrscheinlichen Werte der nicht untersuchten Grundstoffe, näher bestimmt durch Vergleichung der gegenwärtigen Funktion mit der sehr ähnlich verlaufenden Schmelzpunktkurve.

Tabelle der Härte der einfachen Körper.

| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Li* | *Be* | *B* | *C* | *N* | *O* | *F* | | | |
| 0·6 | (3·0) | 9·5 | 10·0 | (0·2) | (0·5) | (0·2) | | | |
| *Na* | *Mg* | *Al* | *Si* | *P* | *S* | *Cl* | | | |
| 0·4 | 2·0 | 2·9 | 7·0 | 0·5 | 2·0 | (0·4) | | | |
| *K* | *Ca* | *Sc* | *Ti* | *V* | *Cr* | *Mn* | *Fe* | *Co* | *Ni* |
| 0·5 | 1·5 | (3·0) | (4·0) | (6·0) | 9·0 | (6·0) | 4·5 | (5·0) | (5·0) |
| *Cu* | *Zn* | *Ga* | *Gm* | *As* | *Se* | *Br* | | | |
| 3·0 | 2·5 | 1·5 | (3·0) | 3·5 | 2·0 | (0·6) | | | |
| *Rb* | *Sr* | *Y* | *Zr* | *Nb* | *Mo* | — | *Ru* | *Rh* | *Pd* |
| 0·3 | 1·8 | (3·0) | (4·0) | (6·0) | (8·5) | | 6·5 | (6·0) | 4·8 |
| *Ag* | *Cd* | *In* | *Sn* | *Sb* | *Te* | *J* | | | |
| 2·7 | 2·0 | 1·2 | 1·8 | 3·0 | 2·3 | (0·8) | | | |
| *Cs* | *Ba* | *La* | *Ce* | *Di* | — | — | — | — | — |
| 0·2 | (2·0) | (3·0) | (3·0) | (5·0) | | | | | |
| | — | — | — | — | — | — | | | |
| — | — | — | — | *Ta* | *W* | — | *Os* | *Ir* | *Pt* |
| | | | | (7·0) | (9·0) | | 7·0 | 6·5 | 4·3 |
| *Au* | *Hg* | *Tl* | *Pb* | *Bi* | — | — | | | |
| 2·5 | 1·5 | 1·2 | 1·5 | 2·5 | | | | | |

Die Kurve liefert eine graphische Darstellung der Funktion, indem die einzelnen Punkte durch eine kontinuierliche Kurve vereinigt worden sind. Die Funktion gehört der Gruppe an, welche ich die Kohäsionsgruppe nenne, d. h. die Gruppe von Eigenschaften, bei denen sich die

Periodizität auf eine periodische Veränderung in der Grösse der Kohäsion zurückführen lässt[1]). Hierher gehören u. a. Dichte, Ausdehnung,




Atomwärme, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, Siedepunkt und die meisten elastischen Eigenschaften der Grundstoffe.

---

[1]) Siehe Rydberg, Om de kemiska grundämnenas periodiska system. Bihang till Kgl. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. **10**, Nr. 2 (1885).

Lund, den 2. Februar 1900.

# Referate.

**42. Bemerkungen über die Anwendung von Kryohydraten** von A. Ponsot (Compt. rend. **129**, 98—100. 1899). Nach einigen Bemerkungen über das Verhalten von Kryohydraten, die nichts Neues enthalten, teilt Verf. folgende bei seinen kryoskopischen Messungen (**22**, **23**, **24**.) benutzte Reihe von Kryohydraten mit, deren Schmelztemperaturen leider nicht angegeben sind; es folgen sich von der Gefriertemperatur des reinen Wassers abwärts die gesättigten Lösungen von $MgO$, $CaSO_4$, $PbCl_2$, $Ca(OH)_2$, $BaO_2$, $CaSO_4 + NH_4Al(SO_4)_2$, $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $Ba(OH)_2$, $Na_2B_4O_7$, $Na_2HPO_4$, $NaHC_4H_4O_6$, $KClO_3$, $H_3BO_3$, $K_4FeCy_6$, $CuSO_4$, $K_2SO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $KHSO_4$, $CaSO_4 + Na_2SO_4$, $MgSO_4$, $KNO_3$, $CaSO_4 + K_2SO_4$, $K_3FeCy_6$, $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$. *R. Abegg.*

---

**43. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Chromsalze** von G. Chesneau (Compt. rend. **129**, 100—103. 1899). Unter einer ca. 1 dm dicken Schicht von Paraffinöl halten sich Chromosalze monatelang merklich unverändert. Reines *NO*-Gas wird beim Einleiten absorbiert bis etwa 1 Mol. *NO* auf 3 Mol. Chromochlorid, Die Reaktion ist exothermisch, und es bildet sich, da die blaue Farbe der Chromo-Ionen verschwindet, ein anderes, und zwar komplexes Kation (vgl. Ostwald, analyt. Chem. 2. Aufl. S. 179) von portweinroter Farbe, die sich jedoch allmählich ins Grüne verändert.

Das absorbierte Gas wird im Gegensatz zu den Eisenverbindungen nicht abgegeben, und die Chromlösung besitzt keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Die absorbierte Gasmenge ergab auch bei anderen Chromosalzen als dem Chlorid annähernd, aber doch merklich verschieden das Mol-Verhältnis $3\,Cr:1\,NO$. Sie erwies sich abhängig von der Einleitungsgeschwindigkeit des *NO*, indem eine langsame Reaktion von unverändertem Chromosalz auf das Komplexsalz, unter Bildung von Hydroxylamin stattzufinden scheint. *R. Abegg.*

---

**44. Über Metallsulfantimonite** von Pouget (Compt. rend. **129**, 103—104. 1899). $Ag_3SbS_3$ und andere Sulfantimonite gestatten höchstens ein *Ag*-Atom durch Alkali zu ersetzen. Die so entstandenen Alkalisalze dürften als Komplexsalze aufzufassen sein (s. Abegg und Bodländer, ref. **31**, 182), in welchen $Ag_2SbS_3$ als Anion fungiert; die Nichtexistenz von Verbindungen $K_2AgSbS_3$ erklärt sich jedenfalls analog der Nichtexistenz der tertiären Phosphate aus der Schwäche und hydrolytischen Zersetzung des höherwertigen Komplexanions. *R. Abegg.*

---

**45. Besitzen die verdünnten Gase elektrolytische Leitfähigkeit?** von E. Bouty (Compt. rend. **129**, 152—155. 1899). Zwischen den Platten eines Luftkondensators bewirken ausgedehnte leitende Körper eine starke Kapazitätssteigerung, die das Messungsobjekt dieser Untersuchung darstellt. Es wird zunächst konsta-

tiert, dass eine solche starke Erhöhung der elektrostatischen Kapazität durch alle nur merklich leitenden Stoffe, sei es metallischer oder elektrolytischer Natur, hervorgebracht wird, so auch durch die innere oder äussere Feuchtigkeitsschicht an Glasröhren, während durch die trockenen Rohre die Kapazität nur unwesentlich beeinflusst wird. Das dem letzteren gleiche Verhalten, also fehlende Leitfähigkeit, zeigen trockene Rohre, welche mit Gas, sei es von gewöhnlichem Druck, sei es von äusserster Verdünnung, erfüllt sind, und zwar unabhängig von der Potentialdifferenz, auf welche die Kondensatorplatten geladen werden. Bei Gasdrucken von 1 bis 5 mm dagegen wurde folgendes interessante Verhalten der Röhren im Kondensatorfelde beobachtet: Bei mässigen Potentialdifferenzen der Platten verhielten sich die Rohre ganz wie die vorigen, als Nichtleiter, indem sie keine wesentliche Kapazitätszunahme bewirkten; von einer gewissen kritischen Spannung ab trat plötzlich ein Aufleuchten der Röhre und damit gleichzeitig eine scheinbare Leitfähigkeit auf, die sich durch die Kapazitätszunahme dokumentierte. Verf. vergleicht diese Erscheinung mit der Elastizitätsgrenze, die diesen plötzlichen Zusammenbruch der elektrischen Isolation bezeichnet. Noch näher liegt wohl der Vergleich mit den Zersetzungsspannungen, die sogar in einem inneren Zusammenhang mit den beobachteten Erscheinungen stehen könnten. *R. Abegg.*

---

**46. Über die dielektrische Kohäsion der verdünnten Gase** von E. Bouty (Compt. rend. **129,** 204—206. 1899). Verf. untersucht den Zusammenhang zwischen dem kritischen Wert des elektrischen Feldes, bei dem die Isolation eines verdünnten Gases eben überwunden wird, (s. vor. Ref.) und dem Gasdruck. Die kritische Feldstärke $f$, welche die obere Grenze der „dielektrischen Kohäsion“ darstellt, findet sich vom Gasdruck $p$ nach der Formel

$$f = A\left(1 + Bp + \frac{C}{p}\right)$$

abhängig, die sowohl für sehr grosse wie sehr kleine $p$-Werte grosse Isolation ergiebt. Die physikalische Bedeutung des Terms mit $p$ ist die Schwächung der Isolationskraft des absoluten Vakuums durch dissociationsfähige Materie, des Terms mit $\frac{1}{p}$ die Verringerung der Dissociationsfähigkeit der Materie durch ihre Konzentrationserhöhung. Dass die beiden Einflüsse in der Formel in rationeller Weise superponiert seien, erscheint zweifelhaft. Die Versuche ergeben die Koëffizienten $B$ und $C$ von der Natur des Gases unabhängig, und wenn $p$ in mm $Hg$ ausgedrückt wird, so ist $\frac{B}{C} = 4.4$; für $A$ ergeben sich die vorläufigen Werte: $H$ 1·00, Leuchtgas 1·16, Luft 1·40, $CO_2$ 1·55. *R. Abegg.*

---

**47. Über Chromiacetat** von A. Recoura (Compt rend. **129,** 158—161. 1899). — **Über die isomeren Formen des Chromiacetats. Normales Acetat. Anomales violettes einsäuriges Acetat** (Compt. rend. **129,** 208—211. 1899). — **Anomales violettes zweisäuriges Acetat, anomales grünes einsäuriges Acetat** von A. Recoura (Compt. rend. **129,** 288—291. 1899). Der um die Chemie der isomeren Chromiderivate verdiente Verf. beschreibt in den vorliegenden Abhandlungen eine Reihe interessanter Erscheinungen, welche als wichtige Beiträge zu dem ebenso

komplizierten wie interessanten Problem zu erachten sind. Die mehrfach versuchte physikalisch-chemische Deutung der Erscheinungen kann jedoch nicht als glücklich bezeichnet werden, da sich unter modernen Ausdrücken eine sehr veraltete oder unrichtige Anschauungsweise verbirgt; so werden die Anionen konsequent als positive bezeichnet, und es wird durchweg angenommen, dass die Zersetzung von Soda durch die Acet-Ionen bewirkt wird, statt durch die infolge Hydrolyse vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen. Die unrichtigen Schlüsse sollen im Folgenden ohne weitere Diskussion übergangen und, soweit es die Angaben zulassen, durch exaktere ersetzt werden, womit jedoch nicht gesagt werden soll, dass sämtliche Folgerungen des Verf. unrichtig seien, was besonders für die Schlüsse auf Komplexbildung ungerecht wäre.

1. Aus Baryumacetat und violettem Chromisulfat, sowie durch Auflösen von frisch gefälltem Chromihydroxyd in Essigsäure erhält man eine gelbgrüne Lösung von „normalem" Chromiacetat, aus welcher durch Titration mit Sodalösung und Phenolphtaleïnindikator das gesamte Chrom als Hydroxyd ausfällt, und Rotfärbung genau nach Zusatz von 3 $Na_2CO_3$ auf 2 $Cr(C_2H_3O_2)_3$ eintritt. Danach enthält die Lösung ein weitgehend hydrolytisch gespaltenes Salz, dessen Hydrolysationsgrad jedoch zu ermitteln bleibt. Das feste Salz ist aus Chromhydroxyd und der berechneten Menge Eisessig als graulilaes Pulver erhältlich. Die Lösung ist äusserst unbeständig und wird im Verlauf weniger Stunden violett unter Umwandlung in das zweisäurige Acetat.

2. Das einsäurige violette Acetat entsteht fest durch freiwilliges Eindampfen der violetten Lösung unter einer Glocke mit konz. $H_2SO_4$ und Eisessig. Das in violetten Blättchen mit 1 $H_2O$ krystallisierende Salz verliert an der Luft bis zu $^1/_3$ seiner Essigsäure. Der Dissociationsdruck dieses $^1/_3$ der Essigsäure liegt offenbar unterhalb des Essigsäuredampfdruckes über Eisessig, wie die Entstehung des Salzes lehrt. Die Lösung dieses Salzes enthält keine merklichen Mengen von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, da $OH'$-Ionen in der Kälte keinen Niederschlag hervorbringen. Durch Sodalösung, die ebenfalls keinen Niederschlag erzeugt, tritt Rotfärbung nach Zusatz von $^1/_3$ Äquivalent ein. Die beiden der Hydrolyse nicht zugänglichen Acetionen erscheinen demnach mit dem Chrom zu einem einwertigen Kation $[Cr(C_2H_3O_2)_2]^{\cdot}$ vereinigt, welches jedoch gemäss der eben erwähnten Titrierbarkeit seines Acetats sehr schwach, weil hydrolysiert, ist. Die Neutralisation dieses Acetats mit Soda entwickelt 13,25 Cal., während Essigsäure 13,4 Cal. ergiebt; die Differenz wird als nicht von Ungenauigkeiten herrührend angesehen. Gefrierpunktsversuche in Wasser ergaben die folgenden Molekulardepressionen (ohne Angabe, bei welcher Konzentration bestimmt):

| | | |
|---|---|---|
| $C_2H_4O_2$ | 19,2° | Differenz 17,4 |
| $NaC_2H_3O_2$ | 36,6° | |
| $Cr(C_2H_3O_2)_3$ | 22.1° | Differenz 17,4 |
| $Cr(C_2H_3O_2)_3 + NaOH$ | 39.5° | |

Der für das Acetat ermittelten Depression entnimmt man, dass dies Salz sich etwa wie $HgCl_2$ verhält, nämlich fast undissociiert und noch zu kleinem Teil hydrolysiert ist. Die letzte der mitgeteilten Molekulardepressionen gestattet jedoch nur die Annahme von zwei in der Normallösung vorhandenen Mol-Ionen, also müsste ausser dem sicher vorhandenen $Na^{\cdot}$ ein Anion $[Cr(C_2H_3O_2)_2.OH]'$ oder

$$[CrOH(C_2H_3O_2)_2.C_2H_3O_2]'$$

vorhanden sein, analog dem Hittorfschen (28, 516) Anion $[PtCl_4 \cdot OH]'$, und die Lösung

des Salzes würde eine einbasische gemischt komplexe Säure $H[Cr(C_2H_3O_2)_3.OH]'$ darstellen[1]).

3. Das zweisäurige violette Acetat entsteht in der Lösung des „normalen" Salzes unmittelbar aus diesem, verhält sich gegen Sodalösung wie eine zweibasische Säure, und die (nicht angegebenen) Gefrierpunktserniedrigungen lassen schliessen, dass eine zweibasische Komplexsäure, $H_2[Cr(OH)_2C_2H_3O_2.(C_2H_3O_2)_2]$" vorliegt. Die Neutralisation durch Soda entwickelt für das erste Äquivalent Soda 12,8 Cal., für das zweite 9,7 Cal. Auch hier ist kein $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ durch $OH'$-Ionen nachweisbar. Die feste Verbindung war nur durch Ausfällung mit organischen Mitteln als zähe amorphe Masse erhältlich und verwandelte sich bei Abdampfversuchen in 2.

4. Das einsäurige grüne anomale Acetat ist das Endprodukt der Umwandlung, welches aus einer Lösung von 2 nach Jahresfrist entsteht und schnell durch Aufkochen irgend einer Acetatlösung unter Essigsäurezusatz erhalten wird. Beim Abdunsten hinterbleibt eine feste grüne Masse der Formel $Cr(C_2H_3O_2)_3\ {}^1/_2H_2O$.

Das chemische Verhalten ist ganz analog 2, nur ist die Sodaneutralisationswärme 12,54 Cal. und der $H_2O$-Gehalt die Hälfte des violetten einsäurigen Acetats, so dass es ein Polymeres des letzteren sein dürfte. Ferner sind auch die durch Kochen mit Alkali fällbaren Chromihydroxyde (s. **15**, 136) verschieden.

Um eine Kontinuität in diese Verbindungen zu bringen, erscheint es nach dem Vorliegenden statthaft, folgende Zusammenfassung der Verhältnisse zu geben:

a) $Cr(OH)_3$ addiert 3 Mol. Essigsäure unter Bildung eines dreiwertigen komplexen Anions $[Cr(OH)_3\cdot(C_2H_3O_2)_3]'''$ und der dreibasischen Säure 1. Der Neutralteil (s. Abegg und Bodländer, loc. cit.) ist $Cr(OH)_3$, die Einzelionen die Acetionen.

b) Es erfolgt eine Wertigkeitsverringerung, indem ein Einzelion in den Neutralteil eintritt, und das $OH'$ mit einem $H^{\cdot}$ Wasser bildet, so dass ein zweiwertiges komplexes Anion $[Cr(OH)_2\cdot C_2H_3O_2\cdot(C_2H_3O_2)_2]''$ und dadurch das zweisäurige violette Acetat 3 entsteht.

c) Es findet analog nochmals ein Eintritt von Acetionen in den Neutralteil und Wasserabspaltung statt, dabei entsteht das einwertige komplexe Anion $[CrOH(C_2H_3C_2)_2\cdot C_2H_3O_2]'$ und die entsprechende Säure, das einsäurige violette Acetat 2.

d) Es bildet sich ein Anhydrid aus letzterem Anion, indem

$$2\,[Cr\,OH(C_2H_3O_2)_2.C_2H_3O_2]' = H_2O + \left[\begin{matrix} Cr \\ Cr \end{matrix}\!\!>\!O \begin{matrix} (C_2H_3O_2)_2.C_2H_3O_2]' \\ (C_2H_3O_2)_2.C_2H_3O_2]' \end{matrix}\right.$$

Diese Darstellung liesse sich durch systematische physikochemische Erforschung weitgehend prüfen, und die interessante Untersuchung zeigt recht deutlich, wieviel lohnender die Ausbeute anorganisch-chemischer Arbeit werden könnte, wenn sie mit dem Rüstzeug der physikalischen Chemie durchgeführt würde.

*R. Abegg.*

---

**48. Gemischte basische Silberkupfersalze** von P. Sabatier (Compt. rend. **129**, 211—213. 1899). Kupferhydroxyd bildet mit konzentrierten $Ag$-Salzlösungen gut krystallisierte Salze, in denen man ein komplexes zweiwertiges Kation $[Ag_2.$

[1]) Abegg und Bodländer, Diese Zeitschr. **32**, 182 (1899); Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 479 (1899).

$(Cu(OH)_2)_n]^{\cdot\cdot}$ anzunehmen hat, worin $n = 2$ oder 3 ist. Die Komplexe zerfallen beim Verdünnen, also $Ag^{\cdot}$-Konzentrationsverminderung, in ihre Komponenten.

*R. Abegg.*

---

**49. Über einige Opiumalkaloide** von E. Leroy (Compt. rend. **129**, 220—223. 1899).

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$:

| | |
|---|---|
| Verbrennungswärme (konst. Volum) | 2325·8 Cal. |
| Hydratationswärme | + 9·27 |
| Bildungswärme des Anhydrids | + 92·2 |
| Lösungswärme des Hydrats | — 0·68 |
| Neutralisationswärme der Lösung | + 7·72 |
| Lösungswärme des *HCl*-Salzes + $2H_2O$ | — 7·79 |
| Hydratationswärme des *HCl*-Salzes | + 4·72 |

Das Chlorhydrat entwickelt mit $KOHaq$ + 5·8 Cal., mit $NH_3aq$ nur 4·06 Cal., die Säure verteilt sich also zwischen Codeïn und $NH_3$, während $KOH$ das Codeïn völlig verdrängt.

Analoge Daten werden vom Thebain, Papaverin und Narkotin mitgeteilt, von denen nur die Neutralisationswärmen der festen Basen mitgeteilt seien:

| | mit *HClaq* | mit *HCl*-Gas (Salz fest) |
|---|---|---|
| Codeïn | 9·27 Cal. | 29·74 Cal. |
| Morphin | 7·18 | 27·97 |
| Thebain | 6·93 | 24·31 |
| Papaverin | 4·15 | 26·48 |
| Narkotin | 2·33 | 21·72 |

Codeïn reagiert mit allen Indikatoren, Narkotin mit keinem alkalisch, die Zwischenglieder reagieren nicht auf Phenolphtaleïn, wohl aber auf Lackmus.

*R. Abegg.*

---

**50. Über die Zustandsänderungen von Eisen und Stahl** von H. Le Chatelier (Compt. rend. **129**, 279—282. 1899). Die dilatometrischen Untersuchungen der verschiedenen Zustände von Eisen und Stahl in der Nähe der Umwandlungspunkte gestatten noch nicht, die Erscheinungen in einfacher Weise unter physikalisch-chemische Gesichtspunkte einzureihen. Nur der Recalescenzpunkt des Stahls lässt sich als ein eutektischer Punkt von $Fe_3C$ und $Fe$ und ihrer gegenseitigen Lösung (Martensit) auffassen; es tritt jedoch keine dilatometrische Unstetigkeit bei der Umwandlung auf, da sich auffälligerweise die Volumänderungen der ausgeschiedenen Komponenten gerade kompensieren, ein interessanter Fall, der ohne Analogie ist.

*R. Abegg.*

---

**51. Über die Spektra oscillierender Entladungen** von G. A. Hemsalech (Compt. rend. **129**, 285—288. 1899). Es werden in Verfolg von Beobachtungen, die Verff. mit Schuster gemacht hat, Funkenspektra beschrieben, bei denen durch Einschaltung von Selbstinduktionen in den Entladungskreis einer Leydener Flasche die von der Erhitzung der Luft herrührenden Linien fast vollständig fehlen, und gewisse Linien der Metallspektra sehr verstärkt, andere abgeschwächt werden.

*R. Abegg.*

---

**52. Wirkung von Magnesium auf seine Salzlösungen** von G. Lemoine (Compt. rend. **129,** 291—294. 1899). Magnesium entwickelt in seinen Salzlösungen Wasserstoff, die Salze wirken dabei anscheinend nur katalytisch beschleunigend. Es werden eine Reihe quantitativer Versuche mitgeteilt, aus denen hervorgeht, dass die Wasserstoffentwickelung von der Konzentration des Salzes und von der Quantität des Metalls, also wohl der Grösse der Oberfläche, abhängt. *R. Abegg.*

---

**53. Über die Dissociation des Kadmiumhexaammoniakchlorids** von W. R. Lang und A. Rigaut (Compt. rend. **129,** 294—296. 1899). Es wurden die Dissociationsdrucke des $NH_3$ aus $Cd(NH_3)_6Cl_2$ bestimmt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0° | 4·6 cm *Hg* | 50° | 45·5 cm *Hg* |
| 13 | 6·8 | 52 | 51·1 |
| 22 | 13·5 | 59 | 63·1 |
| 25 | 15·2 | 60 | 69·6 |
| 31 | 18·1 | 61 | 71·1 |
| 39 | 23·5 | 63 | 77·6 |
| 44 | 29·0 | 65 | 83·1 |
| 48 | 41·1 | 69 | 93·1 |

welche ergeben, dass das $6NH_3$-Salz bis 62° unter $NH_3$ von 1 Atm. beständig ist; ein niedrigeres Ammoniakat enthält $2NH_3$ und ist selbst bei 100° sehr beständig, besitzt also einen sehr kleinen $NH_3$-Druck. *R. Abegg.*

---

**54. Über die Dissociation des Merkuridiammoniumchlorids** von. M. François (Compt. rend. **129,** 296—299. 1899). Rotes Merkurijodid absorbiert $NH_3$, indem es weisses $Hg(NH_3)_2J_2$ bildet, welches an der Luft unter $NH_3$-Verlust wieder rot wird. In der Quecksilberpumpe zeigte das weisse Ammoniakat die Dissociationsdrucke:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0° | 8 mm *Hg* | 55° | 219 mm *Hg* |
| 15 | 18 | 65 | 362 |
| 25 | 37 | 75 | 601 |
| 35 | 72 | 80 | 732 |
| 45 | 130 | | |

Wird bei 15° $NH_3$ entzogen, so sinkt der Druck auf 2 mm, wo er konstant wird; die entzogene $NH_3$-Menge ist $^1/_3$ der ursprünglich gebundenen, so dass $Hg_3(NH_3)_4J_6$, ein weisses Pulver, zurückbleibt. Dieses dissociiert in $HgJ_2$ und $NH_3$, und zeigt folgende $NH_3$-Dissociationsdrucke:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 15° | 1 mm *Hg* | 65° | 23 mm *Hg* |
| 25 | 2 | 75 | 39 |
| 35 | 3 | 85 | 65 |
| 45 | 6 | 95 | 107 |
| 55 | 12 | | |

*R. Abegg.*

---

**55. Thermochemische Bestimmungen. Das Äthylendiamin** von Berthelot (Compt. rend. **129,** 320—326. 1899).

Cholalsäure, $C_{24}H_{40}O_5H_2O$:

| | |
|---|---|
| Bildungswärme | + 306·35 Cal. |
| desgl. aus flüss. $H_2O$ und den übrigen Elementen | + 237·35 |

Amygdalin, $C_{20}H_{17}NO_{11}$:

| | |
|---|---|
| Bildungswärme | + 468·5 Cal. |

Conicin, $C_8H_{17}N$;

| | |
|---|---|
| Bildungswärme des flüssigen Stoffes | + 65·4 Cal. |
| Lösungswärme | 5·1 |
| Neutralisationswärme in viel Wasser | + 4 |

Von der Bildungswärme des Piperidins unterscheidet es sich + ·9 Ca statt nur 17 Cal., wie für ein Propylpiperidin zu erwarten.

Äthylendiamin, $C_2H_8N_2$:

| | |
|---|---|
| Bildungswärme des flüssigen Hydrats | + 80·6 Cal. |
| Lösungswärme desselben | + 4·68 |
| Neutralisationswärme bei 20° durch $2HNO_3$ | + 23·2 |
| Lösungswärme des Anhydrids | + 7·45 |
| also Hydratation | + 2·77 |
| Lösungswärme des Dichlorhydrats (25°) | — 6·65 |
| Dichlorhydrat + $NaOHaq$ | + 2·57 |
| „ „ + $NaOHaq$ | + 2·28 |
| Bildungswärme des festen Dichlorhydrats | + 124·5 |
| „ aus $HCl$-Gas und flüss. anhydr. Base | + 70·9 |

Die letztere Zahl wird zu theoretischen Erwägungen bekannter Art über die Stärke der Base benutzt, die hier im Vergleich mit $NH_3$ und $KOH$ qualitativ zu gleichen Ergebnissen führen, wie die exakten elektrischen Messungen.

*R. Abegg.*

---

**56. Über das ammoniakalische Silbernitrat** von Berthelot und Delépine (Compt. rend. **129**, 326—330. 1899).

$$AgNO_3\,aq + 2\,NH_3\,aq = Ag(NH_3)_2NO_3 + 13{\cdot}25\ Cal.,$$

weiterer $NH_3$-Zusatz bewirkt keine merkliche Wärmetönung:

$$Ag_2O + n\,NH_3\,aq \quad = + 10{\cdot}45\ Cal.$$

Diese Wärmetönung beträgt nahezu soviel wie die Neutralisationswärme von $HNO_3$ mit $Ag_2O$. Hieraus berechnet sich die Neutralisationswärme von $Ag(NH_3)_2OHaq + HNO_3aq = + 1322\ Cal.$, woraus nach der Schlussweise Berthelots die Stärke der Silberammoniakbase gleich der der starken Alkalien folgt.

Das Silberammoniaknitrat in 4 Litern $H_2O$

| | |
|---|---|
| gelöst, absorbiert bei 15° | — 8·96 Cal. |
| in 2 Litern gelöst | — 8·58 „ |
| Die Bildungswärme des festen Salzes ist | + 87·15 „ |
| Die Bildung aus festem $AgNO_3 + 2\,NH_3$-Gas | + 34 „ |

Die Explosivität steht im Einklang mit der Wärmetönung

festes $Ag(NH_3)_2NO_3 = 3\,H_2O$ (flüssig) $+ 3\,N + Ag + 119{\cdot}85\ Cal.$

*R. Abegg.*

**57. Über die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen** von H. Le Chatelier (Compt. rend. **129**, 331—333. 1899). Bei tieferen Temperaturen bis aufwärts zu + 750° ist der Ausdehnungskoëffizient im Mittel 1·4. $10^{-5}$ für Eisen, und zwar offenbar unabhängig vom Kohlenstoffgehalt, was von 0·06% bis 1·2% $C$ konstatiert wird. Bei hohen Temperaturen jenseits des molekularen Umlagerungsstadiums steigen jedoch die Koëffizienten stark mit dem $C$-Gehalt, z. B. für 0·05% $C$: 1·5. $10^{-5}$, für 1·2% $C$: 2·9. $10^{-5}$, was für das Vorhandensein einer festen Lösung (**30**, 572) spricht. Für das Umlagerungsstadium, dessen Mitteltemperatur innerhalb der obigen $C$-Gehaltsgrenzen mit steigendem $C$-Gehalt von 840° bis 725° abnimmt, waren die Messungen sehr unsicher, da hier eine der Umlagerung entsprechende lineare Kontraktion von 0·26% mit einer Dilatation von annähernd gleichem Betrage, herrührend von der Lösung des Karbids im umgelagerten Eisen unregelmässig zu superponieren scheint. *R. Abegg.*

---

**58. Über einige Eigenschaften des Dioxyacetons mit Bezug auf den molekularen Aggregationsgrad** von G. Bertrand (Compt. rend. **129**, 341—344. 1899). Dioxyaceton ist ein sehr interessanter Körper: seine Unlöslichkeit in wasserfreiem Alkohol, Äther und Aceton bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich beim Erhitzen allmählich in eine fast unbegrenzte Löslichkeit, ohne dass umgekehrt durch Temperaturerniedrigung eine Abscheidung des Stoffes erfolgte. Die Vermutung, dass dies an einer Veränderung der Molekulargrösse liege, wird einwandsfrei durch Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Lösungen dargethan, welche unmittelbar nach der Auflösung das Mol.-Gew. 162 geben, während beim Stehen allmählich nahezu das normale Mol.-Gew. 90 erreicht wird.

Geschmolzenes und überkaltetes Dioxyaceton löst sich sofort aufs leichteste in Wasser und ergiebt nahezu das einfache Mol.-Gew., so dass hier die Schmelzung zweifellos einen Übergang von Doppel- zu einfachen Molekeln bewirkt, die sich bei der Abkühlung sehr lange überschmolzen im einfachen Molekularzustand erhalten und erst allmählich den krystallinischen bimolekularen Zustand annehmen. In wässerigen Lösungen bildet sich ein mit der Temperatur veränderlicher Gleichgewichtszustand aus, der zwischen 10° und 20° nahe dem einfachen Molekulargewicht (93 statt 90) liegt, beim Erhitzen auf 100° und schneller Abkühlung auf den Gefrierpunkt völlig einfachen Molekeln entspricht, während nach längerem Verweilen in Eis die Association bis zum Mol.-Gew. 96 vorschreitet. Es entspricht also jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand zwischen den einfachen und Doppelmolekeln, der sich jedoch bei schneller Temperaturerniedrigung lange genug erhält, um eine kryoskopische Feststellung zu gestatten.

Dies interessante Verhalten ladet förmlich ein, einige weitere physikalisch-chemische Messungen anzustellen: so wäre mit leichter Mühe die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit der Depolymerisation zu ermitteln; es liesse sich aus der genaueren Feststellung der Gleichgewichte für verschiedene Temperaturen der Betrag der Dissociationswärme der Doppelmolekeln berechnen, welche, wie die gegebenen Zahlen zeigen, negativ ist, d. h. beim Zerfall einer Wärmeabsorption entspricht; und dann wäre ein Vergleich dieser Wärmetönung mit der direkt zu bestimmenden Schmelzwärme wichtig. *R. Abegg.*

---

**59. Untersuchungen über die Metallderivate des Acetylens** von Berthelot und Delépine (Compt. rend. **129**, 361—378. 1899). Es wird bestimmt die Bildungswärme von festem Acetylensilber

$$C_2 + Ag_2 = -87{\cdot}15 \text{ Cal., daraus ergiebt sich}$$

$$C_2H_2aq + Ag_2O = C_2Ag_2 + H_2O \text{ flüss. } + 27{\cdot}65 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des $C_2H_2$ in Wasser ist $+ 5{\cdot}3$ Cal.

$$C_2Ag_2 + 2\,HClaq = +8{\cdot}4 \text{ „}$$

$$C_2Ag_2 + 2\,HNO_3aq = -22{\cdot}6 \text{ „}$$

$$C_2Ag_2 + H_2SO_4aq = -28{\cdot}45 \text{ „}$$

Mit letzteren 3 Zahlen steht die Einwirkung von $HCl$ und der Mangel einer solchen von $HNO_3$ und $H_2SO_4$ im Einklang.

$$C_2Ag_2 + AgNO_3aq = Ag_3C_2NO_3 \text{ fest } + 9{\cdot}85 \text{ Cal.}$$

$$C_2H_2 \text{ Gas} + 3\,AgNO_3aq = Ag_3C_2NO_3 \text{ fest} + 2\,HNO_3aq + 32{\cdot}4 \text{ „}$$

$$C_2Ag_2 + Ag_2SO_4 = Ag_4C_2SO_4 + 3{\cdot}35 \text{ „ ;}$$

es bilden sich noch höhere Acetylensubstitutionsstufen, deren kalorische Daten ebenfalls gegeben werden.

$$C_2Ag_2 + AgCl = +1{\cdot}75 \text{ Cal.}$$

$$2C_2Ag_2 + AgCl = +3{\cdot}8 \text{ „}$$

$$C_2Ag_2 + 2AgJ = +0{\cdot}90 \text{ „}$$

Es wird zum Schluss auf die Analogie der Acetylen- und Ammoniakkomplexe des Silbers (s. Ref. 11) hingewiesen.

*R. Abegg.*

---

**60. Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden** von H. du Bois und Otto Liebknecht (Ber. **32**, 3344—48. 1899). Die Methode, welche die Verfasser befolgt haben, bestand in der Kompensation des Diamagnetismus des Wassers durch Auflösen paramagnetischer Salze. Die Abweichungen von der Neutralität werden erkannt durch Beobachten der Flüssigkeit in einer Kapillare, wenn der Meniskus zwischen die Pole eines Ringelektromagneten gebracht und letzterer angeregt wird. Aus den Beobachtungen ergeben sich, wenn die spezifische Susceptibilität des Wassers bei 18° zu $-0{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$ angenommen wird, folgende Werte:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Yttriumchlorid | 0·00021 |
| 2. | Ceriumchlorid | 0·00243 |
| | Ceriumbromid | 0·00240 |
| 3. | Praseodymchlorid | 0·00328 |
| 4. | Neodymchlorid | 0·00525 |
| | Neodymnitrat | 0·00519 |
| 5. | Samariumchlorid | 0·01164 |
| 6. | Gadoniliniumchlorid | 0·02563 |
| 7. | Erbiumchlorid | 0·03668 |
| 8. | Ytterbiumchlorid | 0·00711 |

Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Zu- und Abnahme des Paramagnetismus zeigen sich auch bei der Gruppe des *Cr, Mn, Fe, Ni, Co* und *Cu*.

*W. Böttger.*

---

**61. Fluorhyperborate** von P. Melikoff und S. Lordkipanidze (Ber. **32**, 3349—51 und 3510—12. 1899). Die Überborsäure selbst bildet keine salzartigen

Verbindungen mit Metallhyperoxyden, dagegen findet dies mit der Fluorhyperborsäure statt. Das Kaliumsalz, $K_2B_2F_2O_6 + H_2O$, entsteht beim Vermischen der Lösung von fluorborsaurem Kalium mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Kaliumhydroxydlösung, sowie aus Orthofluorborsäure durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Das Salz ist im gelösten Zustande zersetzlich. *W. Böttger.*

---

**62. Zur Kenntniss des Acetessigesters** von Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan (Ber. **32**, 3390—99. 1899). Das Studium der Verseifung des Acetessigesters hat das unerwartete Resultat ergeben, dass die Dauer der Umsetzung unabhängig von der Konzentration der beteiligten Stoffe ist. Thatsächlich ergiebt sich die Gleichung für Vorgänge erster Ordnung, wenn die Ableitung unter der Voraussetzung geschieht, dass der Ester das Alkali grösstenteils bindet, und dass die dem Betrage der Hydrolyse entsprechenden Mengen des freien Ester und des ungebundenen Alkalis sich ganz vorwiegend umsetzen. Wird bei gleicher Konzentration der in Betracht kommenden Stoffe die Konzentration des hydrolysierten Natracetessigesters gleich $\xi$ gesetzt, so ergiebt sich:

$$\frac{dx}{dt} = k\xi^2.$$

Nun ist, wenn $a-x$ die Konzentration von Ester, resp. Natron zu einer bestimmten Zeit bedeutet:

$$\frac{\xi^2}{a-x-\xi} = \varkappa.$$

Wenn $\xi$ gegenüber $a-x$ vernachlässigt wird, ergiebt sich $\xi = \sqrt{\varkappa.(a-x)}$, und daraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = k.\varkappa(a-x).$$

Bei verschiedener Konzentration von Ester und Basis, etwa $a$ und $a+b$, ist

$$\frac{dx}{dt} = k.\xi.(b+\xi).$$

Andererseits ergiebt die Beziehung zwischen Ester, Natron und Natracetessigester:

$$\frac{\xi.(b+\xi)}{a-x-\xi} = \varkappa.$$

Beim Auflösen dieser Gleichung nach $\xi$, $\xi = \varkappa.\dfrac{a-x-\xi}{b+\xi}$ und Einsetzen in die obige Differentialgleichung ergiebt sich, wenn $\xi$ gegen $a-x$ vernachlässigt wird, derselbe Ausdruck.

Aus der Thatsache, dass durch acetessigsaures Natrium die Verseifung von Äthylacetat durch Natriumhydroxyd nicht wesentlich beeinflusst wird, ergiebt sich in Übereinstimmung mit der Auffassung von Ostwald (**9**, 553) über die gegenseitige Beeinflussung der sauren Gruppen in mehrbasischen Säuren, dass die Acetessigsäure nur einbasisch reagiert, während der Acetessigester Säureeigenschaften besitzt. Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergiebt sich für Acetessigester $K$ zu $0{\cdot}63{\cdot}10^{-7}$ bei 25°. Die Konstante $\varkappa$ der Hydrolyse berechnet sich zu $2{\cdot}10^{-7}$. Kryoskopische Bestimmungen bestätigen die geringe Hydrolyse dieses Stoffes.

*W. Böttger.*

---

**63. Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle** von W. Muthmann und L. Stützel (Ber. **32**, 3413—19. 1899). Zur Gewinnung der Sulfide, welche als Ausgangsstoffe für die anderen Verbindungen dienen, erhitzen die Verfasser die entwässerten Sulfate in einem trockenen Strome von Schwefelwasserstoff. An trockener Luft sind die Sulfide ziemlich haltbar, die Entzündungstemperatur liegt unterhalb Rotglut. Die gefundenen, nicht als sehr genau betrachteten spezifischen Gewichte sind: $La_2S_3$ 4·9108, $Ce_2S_3$ 5·020, $Pr_2S_3$ 5·042, $Nd_2S_3$ 5·179. — Die Chloride, resp. Bromide werden in einfacher Weise durch Einwirkung von trockenem $HCl$ oder $HBr$ bei höherer Temperatur erhalten. Die Chloride sind in Wasser und Alkohol löslich, sehr schwer flüchtig und leicht schmelzbar. *W. Böttger.*

---

**64. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen** von Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig (Ber. **32**, 3424—40. 1899). Die Untersuchung der Di- und Monoberylliumalkalitartrate und Malate von der Zusammensetzung: $RBe_2C_4H_3O_7.nH_2O$ und $R_2Be_2C_8H_9O_{13}.nH_2O$, resp. $R_2Be_4C_8H_6O_{12}$, $nH_2O$ und $R_2Be_2C_8H_8O_{11}.nH_2O$ (wo $R = K$, $Na$, $NH_4$) in Bezug auf ihr optisches und elektrisches Verhalten hat ergeben, dass dieselben sich von Berylliumoxysäuren mit ziemlich beständigen Anionen ableiten. Die Deutung der Verhältnisse geschieht im Sinne der Auffassung der Kupfer- und Bleialkalitartrate von Kahlenberg (**17**, 577). Die Alkalisalze der komplexen Säuren drehen viel stärker als die Salze der Wein- und Äpfelsäure, und zwar die Diberylliumsalze erheblich stärker als die Monoberylliumsalze. Die genauere Feststellung des Einflusses von Berylliumsalzen auf das Drehvermögen der erwähnten Säuren ergab, dass die Maxima mit den beobachteten Drehungen der Lösungen der festen Salze zusammenfallen. Die Bildung der komplexen, optisch aktiveren Stoffe findet nur mit mehrbasischen Oxysäuren, ihren Salzen und Estern statt. Magnesium-, Zink- und Kadmiumsalze der Wein- und Äpfelsäure zeigen nicht optische Anomalien. *W. Böttger.*

---

**65. Über eine neue Trennung von Chlor und Jod** von L. Vanino und O. Hauser (Ber. **32**, 3615—17. 1899). Die Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass Chlorsilber durch Formaldehydpottaschelösung von bestimmter Konzentration reduziert wird, Jodsilber nicht. Die angeführten Analysen stimmen gut. *W. Böttger.*

---

**66. Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch aktiven Komponenten. II** von Emil Fischer (Ber. **32**, 3638—46. 1899). Die vom Verfasser gefundene (S. 123) und an mehreren Beispielen geprüfte Methode zur Spaltung racemischer Amidosäuren hat auch bei synthetischem *r*-Tyrosin zu positiven Ergebnissen geführt. Aus einer Lösung von *r*-Benzoyltyrosin und Brucin scheidet sich zunächst das *l*-Benzoyltyrosin-Brucinsalz ab, aus einer Lösung des *r*-Benzoyltyrosincinchonins das *d*-Salz. Das gefundene Drehungsvermögen weicht etwas von den Angaben anderer Autoren ab, was darauf zurückgeführt werden kann, dass diese Forscher Präparate verwendeten, welche mit racemischer Base vermengt waren. — Das Benzoyl-l-tyrosin ist in Wasser leichter löslich als die racemische

Verbindung und schmilzt ebenso wie das Benzoyl-d-tyrosin um 30° niedriger, bei 162°. Über die von **Marckwald** und **Mc. Kenzie** angegebene prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen" (**32,** 662) erwähnt der Verfasser in einer Notiz (Ber. **32,** 3617—19), dass dieselbe prinzipiell identisch sei mit der von ihm mit Erfolg eingeführten Anwendung von Enzymen zur Spaltung künstlicher Glucoside. Die grundlegenden Gedanken finden sich schon in der Abhandlung (**26,** 60). *W. Böttger.*

---

**67. Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden** von P. Walden (Ber. **32,** 1833—55. 1899). Wenn *l*-Chlor- oder Brombernsteinsäure zur Umwandlung in Äpfelsäure mit verschiedenen basischen Stoffen in methylalkoholischer oder wässeriger Lösung behandelt wird, so zeigt sich ein Einfluss der Natur der Base auf das optische Verhalten des Produkts. Wasser und die Hydroxyde von Silber, Thallium$^{I}$, Quecksilber$^{I}$ und $^{II}$ und Palladium$^{II}$ geben *l*-Äpfelsäure, dagegen wird bei Anwendung der Hydroxyde von Rubidium, Kalium, Ammonium, Kupfer, Kadmium, Baryum, Blei, Natrium, Zinn$^{II}$ und Lithium *d*-Äpfelsäure erhalten. Thalliumoxydhydrat führt zur *i*-Säure. Diese Angaben gelten in entsprechender Weise für die rechtsdrehenden Halogenbernsteinsäuren; Silberoxyd bewirkt eine Umkehrung des Sinnes der Drehung, ein Hydroxyd der anderen Gruppe dagegen nicht. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternommenen Versuche haben ergeben, dass die Wirkung der Basen nicht in einer Umwandlung des Hydroxylierungsproduktes besteht, und dass die inaktiven Stoffe unter den befolgten Bedingungen nicht gespalten werden. Bei Einwirkung mehrerer Basen entspricht der Charakter des Produkts nicht dem aus der Wirkungsweise der einzelnen Hydroxyde geschätzten. Die Versuche des Verfassers, diese Erscheinung in Beziehung zu bringen mit den Atom- resp. Molekularvolumen der Elemente oder Oxyde, oder mit der Stellung der Elemente im periodischen System oder einen Zusammenhang der Wirkungsweise der Hydroxyde mit anderen spezifischen Eigentümlichkeiten der Metalle zu finden, führten nicht zu durchsichtigen Ergebnissen.

Die vom Verfasser benutzte Charakterisierung des racemischen (inaktiven) Zustandes als des stabileren kann zu irrtümlichen Auffassungen Anlass geben, der Ref. benutzt deshalb die Gelegenheit, auf die thatsächlichen Verhältnisse kurz hinzuweisen. Es ist bei der Bezeichnung der fraglichen Stoffe als stabil oder instabil zu unterscheiden, ob es sich um den festen oder flüssigen Zustand handelt. Im engeren Sinne bezieht sich diese Definition nur auf feste Stoffe. Von gewissen in optisch aktivem und inaktivem Zustande auftretenden Stoffen ist die Temperatur, an welche die Beständigkeit der verschiedenen Formen gebunden ist, bekannt (van't Hoff, Vorlesungen II. 106), und es kann wohl auf Grund der bekannten Erscheinungen gesagt werden, dass es für **alle** optisch isomeren Stoffe eine Temperatur giebt, bei welcher die hylotropen Phasen im Gleichgewicht sein würden, auch wenn es nicht möglich ist, den Vorgang wegen anderweitiger Veränderungen zu realisieren.

Im flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) Zustande sind bei stereoisomeren (**28,** 749—54) und tautomeren Stoffen (Ostwald, Lehrbuch II. **2,** 332) immer alle an der Umwandlung beteiligten Stoffe in Betracht zu ziehen, und es kann daher die Definition „stabil" nur in dem Sinne benutzt werden, dass damit gesagt werden soll, welche Form sich aus einem im Gleichgewicht befindlichen flüssigen

System bei einem isothermen Vorgange „stabil“ ausscheidet. Die Unzweckmässigkeit der Anwendung der Bezeichnung auf den gelösten Zustand erhellt besonders aus der Thatsache, dass das Gleichgewichtsverhältnis der hylotropen Formen mit der Natur des Lösungsmittels veränderlich ist. Es könnte demgemäss ein „stabiles“ System durch geeignete Kombination mit einem anderen Lösungsmittel zum Betriebe einer Maschine benutzt werden, welche bei konstanter Temperatur Arbeit leisten würde.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle physikalischer Isomerie (Polymorphie), in welchem es nur eine flüssige Phase giebt, welche mit den festen unter gewissen Bedingungen im Gleichgewicht ist, insofern das Charakteristische dieses Erscheinungsgebietes durch Aufhebung des festen Zustandes verloren geht. Es giebt aber jedenfalls zahlreiche Fälle, in denen sich beide Erscheinungen, Isomerie und Polymorphie, superponieren, z. B. liegt diese Vermutung beim Schwefel vor.

*W. Böttger.*

---

**68. Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden** von P. Walden (Ber. **32**. 1855—64. 1899.) Es sind die früher (**15**. 524; **21**. 187, 136; **26**. 174. 373 und 661) mitgeteilten Ergebnisse über die Umwandlung optisch aktiver Stoffe in die Antipoden zusammenfassend dargestellt. Über die vom Verfasser geübte Bezeichnungsweise ist zu erwähnen, dass Äpfelsäure als *l*-Säure bezeichnet wird, obwohl sie rechtsdrehend ist. Die daraus direkt erhaltenen Derivate sollen als Linksverbindungen aufgefasst werden, wenngleich dieselben rechts drehen. Als normal werden diejenigen Reaktionen und Reagenzien bezeichnet, welche aus den Derivaten die *l*-Apfelsäure regenerieren, während im Gegensatz dazu die zu *d*-Apfelsäure führenden Reagenzien als anormal wirkend aufgefasst werden. Zur Gruppe der letzteren Reaktionen gehören die Einwirkung der Oxyde von Silber, Quecksilber u. a. auf die Halogenbernsteinsäuren und die Darstellung von *d*-Halogenbernsteinsäure aus *l*-Asparaginsäure durch Einwirkung des entsprechenden Nitrosylhalogens (und umgekehrt). Vor der anderen, auf Grundlage der Drehungsrichtung, zur Verknüpfung der beobachteten Verhältnisse entwickelten Auffassung hat die dargelegte den Vorzug der Einfachheit. *W. Böttger.*

---

**69. Zur elektrolytischen Indigoküpe** von Arthur Binz (Zeitschr. für Elektrochem. **5**, 5—9. 1898). Die Versuche ergeben, dass ausser der von Goppelsroeder angegebenen Bildung von Indigweiss aus Indigblau durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff, der Farbstoff durch direkte Einwirkung von Zink in alkalischer Lösung (bei der Elektrolyse also an der Anode) verändert wird. Störend ist hierbei die Rückbildung des Indigotins an der Anode. Zweckmässiger hat sich deshalb die Bildung von Indigweiss an der Kathode bei der Elektrolyse von Zinkoxydnatriumlösung erwiesen. *W. Böttger.*

---

**70. Studien über die Elektrolyse der Chloralkalien** von F. Winteler (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 10—15, 49—51, 217—221. 1898). Die Untersuchung, welche vorwiegend von technischen Gesichtspunkten unternommen ist, betrifft die Ermittelung der Bedingungen für eine möglichst rationelle Stromausbeute bei der Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen, sowie das Verhalten von Kalium- und

Natriumchloratlösungen bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen. Die Perchloratbildung wird bei Erhöhung der Temperatur eingeschränkt. Die günstigste Stromdichte ist 4—8 Ampère für 100 qcm. *W. Böttger.*

---

**71. Elektrolytische Darstellung von Phenyl-β-hydroxylamin** von F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 77—78. 1898). Der Verfasser ergänzt die früher mitgeteilten Bedingungen, unter welchen der erwähnte Stoff gewonnen werden kann. Eine praktische und nachahmenswerte Neuerung besteht in der Verwendung eines Spiralrohres aus Platin, welches gleichzeitig als Kühlvorrichtung dient. *W. Böttger.*

---

**72. Über Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink** von Arthur Binz (Zeitschr. f Elektrochem. 5, 103—108. 1898). Bei parallelen Versuchen, bei denen unter sonst vergleichbaren Bedingungen Zink, resp. Wasserstoff abgeschieden wird, wird durch Zink etwa fünfzehnmal soviel Indigblau in Indigweiss verwandelt als durch Wasserstoff. Es ist ferner festgestellt worden, dass durch elektrolytisch abgeschiedenes Zink die Bildung von Indigweiss vollständig gelingt, ohne dass es dabei zu einer nennenswerten Wasserstoffentwickelung gekommen wäre.

Der Verfasser leitet aus den Ergebnissen seiner Versuche die Auffassung ab, dass bei dem elektrolytischen Verfahren die Einwirkung des Zinks auf das Indigotin vorherrschend ist, während bei der gewöhnlichen Zinkstaubküpe die Wasserstoffentwickelung an dem Vorgange beteiligt ist. Daraus ergiebt sich, dass jene Umsetzung nicht auf direkter Addition von Wasserstoff beruhen kann. Möglicherweise wäre die Bildung von instabilen Zinkverbindungen, welche durch Wasser unter gleichzeitiger Entstehung des Reduktionsproduktes zerlegt werden, auch zur Deutung der von Elbs beobachteten Erscheinungen bei Reduktionen mit Zinkkathoden heranzuziehen. *W. Böttger.*

---

**73. Zwei elektrolytische Zinkbestimmungen** von Heinrich Paweck (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 221—224. 1898). Zur Umgehung des unbequemen Versilberns oder Verkupferns empfiehlt der Verfasser die Verwendung von scheibenförmigen Messingdrahtnetzen von 6 cm Durchmesser für Zinkbestimmungen in saurer Lösung und die Benutzung eines Quecksilberüberzuges beim Arbeiten in alkalischer Lösung. Wegen der näheren Angaben über Stromverhältnisse wird auf das Original verwiesen. *W. Böttger.*

---

**74. Ein experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie** von W. Nernst und E. Bose (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 233—235. 1898). Der Untersuchung lag die Absicht zu Grunde, einen Beweis für die Zweckmässigkeit der osmotischen Theorie dadurch zu erbringen, dass die Konzentration der Ionen des Elektrodenmaterials unmittelbar in der Nähe der Elektrode durch Elektrolyse mit Hilfe eines sekundären Stromkreises auf möglichst kleine Beträge gebracht und die Potentialdifferenz der fraglichen Elektrode gegen die Lösung mit Benutzung eines Elektrometers nach Nernst und Dolezalek in üblicher Weise bestimmt wurde. Die Versuche wurden mit Quecksilber in Normalschwefelsäure und Silber

in 0·01-normaler Salzsäure ausgeführt. Namentlich die Quecksilberelektrode erweist sich als stark polarisierbar und empfindlich gegen Sauerstoff, so dass sich die Werte nach sehr starker Konzentrationsverminderung in dem zu erwartenden Sinne ändern. Die erzielten Änderungen der Konzentration liegen unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit mit chemischen Mitteln. *W. Böttger.*

---

**75. Über Nitrobenzolbildung aus o-Nitrobenzoësäure durch den Strom** von C. Schall und R. Klien (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 256—259. 1898). Die Versuche, durch Abspaltung von Kohlensäure von dem entladenen Anion zu einem entsprechenden Kohlenwasserstoff nach Art der Bildung von Äthan bei der Elektrolyse von Natriumacetatlösung zu gelangen, wurden so ausgeführt, dass o-Nitrobenzoësäure geschmolzen, mit entwässertem Natriumkarbonat neutralisiert und die Lösung des Salzes in der geschmolzenen Säure bei etwa 200° elektrolysiert wurde. Unter Braunfärbung des Elektrolyts fand Bildung von Nitrobenzol, nicht aber von dem erwarteten o-Dinitrophenyl statt. *W. Böttger.*

---

**76. Reinigung und Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Ozon, durch den elektrischen Strom und durch vereinte Anwendung beider** von Franz Peters (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 265—269. 1898). Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, dass die elektrolytische Behandlung diejenige mit Ozon, die vereinte aber auch die erstere übertrifft. *W. Böttger.*

---

**77. Über ein neues Quecksilbervoltameter** von L. Gurwitsch (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 319—322. 1899). Das Prinzip besteht in der volumetrischen Bestimmung des abgeschiedenen Quecksilbers. Die nachteilige Änderung des Widerstandes ist durch die Beschaffenheit der als Elektroden dienenden Quecksilberflächen, sowie durch Ausgleich der Konzentrationsänderungen mit Hilfe eines Rührers möglichst eingeschränkt. Temperaturschwankungen, welche ebenfalls eine Änderung des Widerstandes bedingen, können durch Vorschalten eines geeigneten Metallwiderstandes ausgeschaltet werden. Der Vergleich des Apparates mit einem Silber-, resp. Kupfervoltameter ergiebt im Haupt- und Nebenschluss Übereinstimmung bis auf 0·3% für Ströme von etwa 0·01 Ampère. *W. Böttger.*

---

**78. Über die elektrolytische Reduktion des m-Nitrotoluols** von A. Rohde (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 322—324. 1899). Unter den von Elbs und Kopp **29**, 357) für o- und p-Nitrotoluol angegebenen Bedingungen gelingt es, vom m-Nitrotoluol ausgehend, zu m-Azotoluol und m-Hydrazotoluol zu gelangen.

*W. Böttger.*

---

**79. Über das elektrolytische Leitvermögen reiner Substanzen** von Rich. Abegg (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 353—355. 1899). Der Verfasser erörtert den Zusammenhang zwischen dem Leitungsvermögen reiner Stoffe und der chemischen Natur, dem Molekularzustand (Polymerisation) und der Dielektrizitätskonstante. Bei vielen Flüssigkeiten ist der die Dissociation begünstigende Einfluss einer hohen Dielektrizitätskonstante mehr oder weniger durch die entgegen wirkende

Polymerisation kompensiert. Geschmolzene Salze stellen anscheinend einen Fall vor, in welchem die Beingungen für Ionenbildung am günstigsten sind. Die grosse Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak soll in Beziehung stehen zu der vom Ammoniak bekannten Fähigkeit, komplexe Ionen zu bilden. *W. Böttger.*

---

**80. Titration von Persulfaten** von M. Le Blanc und M. Eckardt (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 355—357. 1899). Die bei der Titration von Persulfaten durch Bestimmung des durch dieselben nicht oxydierten Überschusses von Ferroammonsulfat mittels Permanganat aus der langsamen Wechselwirkung zwischen Persulfat und Ferrosalz erwachsenden Ungenauigkeiten können durch Arbeiten bei höherer Temperatur umgangen werden. *W. Böttger.*

---

**81. Die Elektrosynthese gemischter Azokörper** von Walther Löb (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 456—462. 1899). Die Methode besteht in der Reduktion eines äquivalenten Gemisches der entsprechenden Nitroverbindungen in alkalischer Lösung. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, beliebig substituierte Azoverbindungen zu gewinnen. Die Reduktion von Nitrophenolen gelang nicht. Als Elektrodenmaterial eignet sich Platin, Nickel, resp. Quecksilber; bei Verwendung von Blei findet leicht Bildung der entsprechenden Hydrazoverbindungen statt. Die Versuchstemperatur war 15°, die Stromdichte kann in ziemlich weiten Grenzen variiert werden. *W. Böttger.*

---

**82. Über das Auftreten von Carbylamin bei der Elektrolyse alkoholisch-alkalischer Nitrobenzol- und Anilinlösungen ohne Diaphragma** von Joh. Möller (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 463—464. 1899). Bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols, resp. Oxydation des Anilins tritt unter gewissen Bedingungen Carbylamin auf. *W. Böttger.*

---

**83. Über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien** von Erich Müller (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 469—473. 1899). Durch Zusatz von 0·18% Kaliumbichromat kann die Ausbeute bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösung von 32·8 auf 69·6% erhöht werden. Mit dieser Erscheinung steht eine erhebliche Abnahme des Reduktionswertes in Zusammenhang. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Elektrolyse von Kaliumjodid (plus 1% Alkali) und Kaliumbromid beobachtet, indem die Stromausbeute etwa 97 bis 94% des berechneten Betrages erreichte. Über den Einfluss des Kathodenmaterials ist zu erwähnen, dass Platin, Eisen, Nickel und Kupfer geeignet sind, nicht dagegen Blei und Zink. Eine Veränderung des Chromatgehaltes zeigt einen entsprechenden aber geringfügigen Einfluss. Chromisalze wirken in gleicher Weise und werden zu Chromsäure oxydiert. Damit in Einklang steht die Beobachtung, dass der Gehalt an Chromsäure vor und nach der Elektrolyse gleich ist. Infolge vermehrter Bildung von Perchlorat empfiehlt sich für Natriumchlorid die Verwendung mittlerer (25—50°) Temperaturen. — An den Platinkathoden war ein matter chromhaltiger Anflug bemerkbar.

Über die Deutung dieser Erscheinung äussert der Verfasser die Vermutung, dass sich an der Kathode ein vor Reduktion schützender Überzug vor Chromhydroxyd bildet, oder dass eine chromhaltige Legierung entsteht, welche geringe Reduktionswerte giebt.

Es ist jedenfalls am zeitgemässesten, die Rolle des Chromats als eine katalytische anzusehen und die Erscheinung durch Isolation der Vorgänge näher zu studieren. Mangansalze zeigen keine ähnliche Wirkung. *W. Böttger.*

---

84. **Über eine elektrolytische Modifikation der Methoden von Sandmeyer und Gattermann** von E. Votoček und E. Zenišek (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 485—486. 1899). Aus der vorläufigen Mitteilung ergiebt sich, dass bei der Elektrolyse von gekühlter Lösung von Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Kupfersalzen dieselben Produkte: Chlorbenzol und Azobenzol, wie bei Einwirkung von *CuCl* und *Cu* entstehen. Eisensalze und Eisenelektroden zeigen die Erscheinung in erheblich abgeschwächtem Masse. *W. Böttger.*

---

85. **Einige Beobachtungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen** von F. Förster (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 508—513. 1899). Der Verf. erörtert die Bedingungen für die Erzielung einer möglichst brauchbaren Beschaffenheit von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer. Die sandige, resp. schwammige Beschaffenheit steht mit der Verarmung der Lösung an Kupferionen in der Nähe der Kathode in Zusammenhang. Über den Einfluss der Temperatur ist zu erwähnen, dass das bei 35—40° abgeschiedene Kupfer besonders zähe ist und dass diese Eigenschaft bei weiterer Steigerung der Temperatur abnimmt. Die Eigenschaften des abgeschiedenen Metalles sind in deutlich erkennbarer Weise von der Zusammensetzung der Lösung abhängig, und der Verfasser hebt die Notwendigkeit der Aufklärung dieser Verhältnisse hervor. Einen wesentlichen, und zwar nachteiligen Einfluss, weil das Kupfer dadurch spröde wird, hat die Gegenwart organischer Stoffe. Aus diesem Grunde ist die Berührung der Lösung mit organischem Material zu vermeiden. — Auf die Zusammensetzung des Anodenschlammes ist die Stromdichte und Badtemperatur ebenfalls von Einfluss. *W. Böttger.*

---

86. **Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators** von F. Dolezalek (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 533—539. 1899). Im Anschluss an die frühere Untersuchung leitet der Verfasser eine vereinfachte Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von Akkumulatoren ab, welche mit höchstens zweifach normaler Schwefelsäure gefüllt sind. Es ist danach

$$Ec = 1{\cdot}895 + 0{\cdot}120 \log c + 0{\cdot}001 \cdot c.$$

Die Ergebnisse der Versuche, welche sich bis auf 0·00092-fach normale Säure erstrecken, stimmen mit den berechneten Werten überraschend gut überein. Aus der elektromotorischen Kraft eines mit einer Lösung von Bleisulfat gefüllten Akkumulators und der Löslichkeit bei der entsprechenden Temperatur (0°) berechnet sich der Grad der Hydrolyse des Sulfats zu 15%. Dieser Wert ist wegen der Bildung von Bleihydroxyd durch Mitwirkung von Luftsauerstoff als unterer Grenz-

wert anzusehen. — In ähnlicher Weise kann der Dissociationsgrad von reinem Wasser aus der elektromotorischen Kraft eines mit sehr verdünnter Säure und eines mit verdünnter, an *PbO* gesättigter Natronlauge beschickten Akkumulators berechnet werden. Das Resultat, $0{\cdot}33 \times 10^{-7}$ Mol. im Liter, stimmt mit anderen Angaben gut überein.

Die Abhängigkeit der Potentiale der *Pb*- und $PbO_2$-Elektrode von der Säurekonzentration wird durch Kombination mit einer Wasserstoff-, resp. Merkurosulfatelektrode ermittelt. Die Versuche bestätigen die thermodynamisch abgeleiteten Ergebnisse für die Kombinationen mit der Wasserstoffelektrode. Die Elemente aus der *Pb*-Platte und der Merkurosulfatelektrode sind gemäss der Theorie unabhängig von der Konzentration der Säure, dagegen zeigt die $PbO_2$-Elektrode die an den Akkumulatoren beobachtete Veränderlichkeit. — Es ergiebt sich aus der Untersuchung das mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmende Ergebnis, dass die Selbstentladung mit zunehmender Säuredichte stark ansteigt.

*W. Böttger.*

---

87. **Über amphotere Elektrolyte und innere Salze** von G. Bredig nach Versuchen von Winkelblech (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 33—36. 1899). Der Verfasser weist auf die zahlreichen bekannten Stoffe hin, welche die Eigenschaft haben, unter gewissen Bedingungen $H^{\cdot}$- resp., $OH'$-Ionen abzuspalten, und bezeichnet derartige Elektrolyte als „amphotere". Ohne auf die Entwickelung der Gesetzmässigkeiten über die Dissociation dieser Stoffe nach den bekannten Prinzipien näher einzugehen, da wohl noch ausführlicher darüber berichtet werden wird, soll nur das aus dem Studium der Hydrolyse der Natriumsalze, resp. der Hydrochloride des Glykokolls, Sarkosins und Betaïns abgeleitete Ergebnis mitgeteilt werden, dass die stärkere Base auch die stärkere Säure ist.

Aus den Versuchen mit Methylorange, welche unternommen wurden, um über die Zweckmässigkeit der von Ostwald (Anal. Ch. **117**) und Küster (**23**, 163) über die Dissociationsverhältnisse dieses Stoffes geäusserten Ansichten zu entscheiden, geht hervor, dass Methylorange keine ganz schwache Säure ist, und dass die Amidogruppe sich nur in geringem Grade als Base bethätigt. Der Träger der Farbreaktion ist das den Amidoazorest enthaltende Kation. *W. Böttger.*

---

88. **Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen** von W. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 41—43. 1899). Bei den Versuchen zur Herstellung geeigneter Glühkörper hat der Verf. gefunden, dass Stäbe, welche aus fein gepulvertem Materiale hergestellt waren, in reinem Zustande eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigen. Dagegen zeigen Gemische aus Oxyden, wie *MgO*, $SiO_2$, $ZrO_2$, eine erheblich grössere Leitfähigkeit. Diese Thatsache führt im Verein mit anderen Beobachtungen zu der Auffassung, dass es sich bei dieser Erscheinung um elektrolytische und nicht um metallische Leitfähigkeit handelt. Ein Kriterium für die beiden erwähnten Arten der Leitfähigkeit sieht der Verfasser in den Absorptionsverhältnissen der betreffenden Substanzen für Licht. Undurchsichtige und in gepulvertem Zustande schwarze Körper zeigen die Eigentümlichkeiten der metallischen Leiter, durchsichtige verhalten sich wie Elektrolyte.

Die Beständigkeit derartiger, durch Gleichstrom im Glühen erhaltener Körper steht mit der die Entmischung ausgleichenden Diffusion in Zusammenhang. Die Elektrolyse wird hier nicht direkt augenfällig, und der Reststrom tritt vorwiegend in den Vordergrund. *W. Böttger.*

---

**89. Demonstration eines neuen Widerstandes** von W. C. Heraeus (Zeitschrift f. Elektrochem. **6**, 43—45. 1899). Ein Material von erheblich geringerer Leitfähigkeit als Platin wird erhalten, wenn Thon, mit 10—15% Platin vermischt, zu Stäbchen geformt wird und diese bei Gegenwart eines reduzierenden Stoffes zum beginnenden Schmelzen (über 1200°) erhitzt werden. Anscheinend ist die erwähnte Eigenschaft an die Bildung von Platinsilicium geknüpft. Es ist hervorzuheben, dass die Widerstandskörper einen Temperaturkoëffizienten von metallischem Charakter haben; von einem Temperaturwert nimmt der Widerstand bei weiterer Erhöhung ab. Doch ist zu bemerken, dass es sich hierbei anscheinend um eine nicht umkehrbare Veränderung handelt, die möglicherweise auch schon bei niedrigeren Temperaturen, nur erheblich langsamer erfolgt. Diese Widerstände dürften sich in vielen Fällen als zweckmässig erweisen, da ihnen durch Kombination mit isolierendem Material eine sehr brauchbare Form gegeben werden kann.

*W. Böttger.*

---

**90. Zur Theorie der Bleiakkumulatoren** von Elbs (Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 46—52. 1899). Als Argument für die Berechtigung seiner Theorie gegenüber der von Liebenow aufgestellten Theorie über die Vorgänge im Bleiakkumulator teilt der Verf. mit, dass es gelungen ist, Salze des vierwertigen Bleis, und zwar Kalium- und Ammoniumbleibisulfat $K_2Pb(SO_4)_3$, resp. $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ herzustellen. Die anfangs klaren Lösungen scheiden nach kürzerer oder längerer Zeit Bleisuperoxyd ab. Der Widerspruch, der sich nach des Verfassers Ansicht mit den Ergebnissen von Dolezalek wegen der mutmasslichen Nichtumkehrbarkeit jenes Vorganges ergiebt, wird auf einen kleinen, bei den Messungen entgangenen Energieverlust zurückgeführt.

Die sich an diese Mitteilung anschliessende Diskussion (bei Gelegenheit der Versammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen), welche sich im wesentlichen um die Umkehrbarkeit der Hydrolyse des Bleibisulfats und um die Existenz von vierwertigen *Pb*-Ionen und $PbO_2$-Ionen drehte, wurde durch die Bemerkung von Ostwald abgebrochen, dass der Vorgang reversibel ist, und dass alle rerversibelen Reaktionen, die innerhalb der Bruttogleichung aufgestellt werden, nicht nur stattfinden können, sondern stattfinden müssen. *W. Böttger.*

---

**91. Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen** von H. Goldschmidt (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 53—57. 1899). Der Verf. macht Mitteilungen über Vervollkommnungen seines Verfahrens (**28**, 366), welche die Herstellung von Metallen, wie Chrom und Mangan, in grossem Massstabe betreffen. Eine weitere Verwertung besteht in der Herstellung von Korund, welcher natürlichen Korund und Schmirgel an Härte übertrifft, und in der Metallbearbeitung zum Härten, Enthärten und Hartlöten. Die Vorteile speziell für diese Zwecke, die hier nur angedeutet werden können, bestehen in einer möglichen Dosierung der Wärme

und in einer bisher kaum erreichten Lokalisierung auf bestimmte Stellen eines Stückes. Der letztere Umstand gründet sich auf den ausserordentlich raschen Verlauf des mit Wärmeentwickelung verbunden Vorganges. *W. Böttger.*

---

92. **Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen.** J. H. van't Hoff nach Versuchen von Dawson und Chiaraviglio (Z. f. Elektrochem. **6**, 57—60. 1899). Der Verfasser teilt über einige Apparate mit, welche sich zur Kontrolle der unveränderten Zusammensetzung von Lösungen mit mehreren Salzen als Bodenkörper durch Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Leitfähigkeit und von Potentialen eignen. *W. Böttger.*

---

93. **Über elektrische Reaktionsgeschwindigkeit** von E. Cohen. (Z. f. Elektroch. **6**, 85—87. 1899). Das Verfahren, mit dessen Hilfe die Veränderlichkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit, speziell von $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ in $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, mit der Temperatur bestimmt wurde, gründet sich auf die Berechnung der Stromstärke (Reaktionsgeschwindigkeit) eines Umwandlungselementes nach dem Ohmschen Gesetze aus den für verschiedene Temperaturen beobachteten elektromotorischen Kräften und den inneren Widerständen eines gegeneinander geschalteten Elementenpaares. *W. Böttger.*

---

94. **Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit** von H. M. Dawson und P. Williams (Z. f. Elektrochem. **6**, 141—144. 1899). Die Ergebnisse dieser Untersuchung schliessen sich an die Mitteilung von van't Hoff an. Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von gesättigten Lösungen von Glaubersalz und Natriumsulfat bei verschiedenen Temperaturen ergiebt sich der Umwandlungspunkt zu 32·55°. Erheblich deutlicher tritt die Veränderung des Bodenkörpers bei der Umwandlung des schwerer löslichen Thoriumsulfats in Erscheinung. Hierbei ergiebt sich der Umwandlungspunkt des Hydrates $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ in das Tetrahydrat bei 48°. Die zur Aufklärung der Abweichung von Roozebooms Angaben (**5**, 198) unternommene dilatometrische und tensimetrische Bestimmung des Umwandlungspunktes bestätigt den obigen Befund.

*W. Böttger.*

---

95. **Über den Vorgang an der Aluminiumanode.** (Ein Beitrag zur elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom) von Konrad Norden. (Z. f Elektrochem. **6**, 159—167; 188—202. 1899.) Die Erscheinungen an Aluminiumanoden, welche Pollack und Grätz (**24**, 539) veranlasst haben, die Verwendung von Aluminiumelektroden zu dem angedeuteten Zwecke vorzuschlagen, sind schon frühzeitig beobachtet worden. Dementsprechend haben sich zahlreiche Forscher, deren Ansichten hier wiedergegeben sind, mit dem Studium dieser Verhältnisse befasst. — Der Verf. hat die Vorgänge unter geeigneten Bedingungen bei wechselnder Stromrichtung unter Verfolgung der Polarisation nach der Methode von Fuchs, der Änderung des Gewichts der Anode und der Zusammensetzung der Lösung untersucht und die ausgeschiedenen Gase und die von der Elektrode abgetrennten Häute analysiert. Als Elektrolyt diente Schwefelsäure.

Auf Grund seiner Versuchsergebnisse vertritt der Verf. die Ansicht, dass der Prozess der Auflösung nur insofern auf Kosten der elektrischen Arbeit erfolgt, als der entladene Sauerstoff Aluminiumhydroxyd bildet, welches durch Schwefelsäure zu Sulfat gelöst wird. Die weiteren Vorgänge zerlegt der Verfasser in abwechselnde Bildung von basischem Sulfat und Rückbildung von Sulfat durch Säure. In den Lösungen der Chloride entsteht nicht Oxyd, sondern das Chlorid, welches seinerseits unter Entwickelung von Wasserstoff Aluminium aufzulösen vermag.

Als direkte Folge aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass in solchen Elektrolyten, welche das Hydroxyd weniger leicht und schnell lösen, z. B. in Neutralsalzlösungen die Stromleitung stärker beeinflusst wird, was mit den praktischen Erfahrungen im Einklang steht. *W. Böttger.*

---

**96. Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien** von Joh. Sarghel (Z. f. Elektrochem. **6**, 149—158, 173—188. 1899). Die Untersuchung ist auf die Ermittelung des Einflusses der verschiedenen Verhältnisse der Konzentration, Stromdichte, Temperatur, Zeit und Alkalität auf den Vorgang der Elektrolyse von *Ca*-, *Mg*- und $BaBr_2$-Lösungen ohne Diaphragma gerichtet. Die Ergebnisse lassen eine komplizierte Abhängigkeit des Verlaufes von den einzelnen Faktoren erkennen und können nicht im einzelnen übersichtlich mitgeteilt werden.

Besonders interessant ist der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf den Gang der Elektrolyse von $CaBr_2$. Kathoden mit glatten Oberflächen begünstigen die Hypobromitbildung, solche mit rauhen Oberflächen, an denen das ausfallende Hydroxyd haften bleibt, die Bromatbildung.

*W. Böttger.*

---

**97. Über die reduzierende Wirkung elektrisch abgeschiedener Metalle** von A. Binz und A. Hagenbach (Z. f. Elektrochem. **6**, 261—271. 1899). Die Untersuchung bildet einen Beitrag zu der viel umstrittenen Frage über die Beteiligung von Metallen an elektrolytischen Reduktionsvorgängen. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Angaben über die Indigoreduktion richtig sind. Natrium- und Kaliumamalgam reduzieren die in Wasser gelösten Farbstoffe um so rascher, je weniger Wasserstoff sie entwickeln. Die gleiche Reduktionsgeschwindigkeit lässt sich durch die den Metallen äquivalente Menge Wasserstoff nicht erreichen, und zwar auch dann nicht, wenn der Wasserstoff elektrolytisch bei geringer Stromdichte entwickelt wird. Dagegen scheint die Reduktion mit steigender Stromdichte zuzunehmen. Zink, welches an einer Quecksilberkathode aus Zinkoxydkali abgeschieden wird, reduziert die wasserlöslichen Farbstoffe ebenfalls rascher als die äquivalente Menge Wasserstoff bei geringer Stromdichte. Auch durch Zink und Blei, welche aus der Lösung der Acetate abgeschieden wurden, wurden die fraglichen Farbstoffe reduziert.

Um die Ergebnisse unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, nehmen die Verfasser an, dass die Farbstoffe ausser durch Wasserstoff auch, und zwar weit rascher, durch Natrium, Kalium und Zink unmittelbar reduzierbar sind.

Wenn auch an diesem Ergebnis nicht zu zweifeln sein dürfte, erscheint dem Ref. die Deutung der Versuche doch nicht in allen Punkten einwandfrei.

*W. Böttger.*

---

**98. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Natur des Zinkschwammes** von F. Förster und O. Günther (Z. f. Elektrochem. **6**, 301—303. 1899). Zur Aufsuchung der Bedingungen, unter welchen die Schwammbildung bei der elektrolytischen Reinigung des Zinkes vermieden werden kann, haben die Verfasser Lösungen von Alkalizinkaten elektrolysiert. Auf Grund des Ergebnisses, dass auch bei kleinen Stromdichten, wie 0·01—0·04 *Amp./qcm* nach einer gewissen Zeit Schwammbildung eintritt, ziehen die Verfasser die früher vertretene Auffassung zurück. Anscheinend giebt vielmehr das Vorwiegen vom Hydroxylion bei kleinen Konzentrationen des Zinkions Anlass zu der erwähnten Erscheinung.

*W. Böttger.*

---

**99. Studium am Bleiakkumulator** von Martin Mugdan (Z. f. Elektrochem. **6**, 309—320. 1899). Die Untersuchung bildet eine Ergänzung derjenigen von Streintz (**12**, 679; **16**, 164) und Dolezalek (**27**, 680) mit eingehender Prüfung der chemischen Verhältnisse. Die von Darrieus angegebene primäre Bildung von Bleioxyd, resp. Bleisuboxyd bei der Entladung des Akkumulators kommt auch bei grossen Stromdichten, bei kurz dauernden Entladungen und bei stark verdünnter Säure höchstens in verschwindendem Masse in Betracht. Von den Ergebnissen ist noch die experimentelle Bestätigung der Voraussetzung für die Bleischwammplatte hervorzuheben, dass das Sinken und Ansteigen der Potentialdifferenz der Platte gegen die Lösung bei der Entladung, resp. Ladung nicht mit dem Sulfatgehalt der Platten zusammenhängt.

Des weiteren prüfte der Verfasser den Einfluss der Säurekonzentration auf die Bleisuperoxyd- und Bleiplatten einzeln. Die beobachteten Zahlen stimmen für geringe Säurekonzentration gut mit den nach den abgeleiteten Gleichungen berechneten überein. An der Superoxydplatte tritt der Einfluss, wie zu erwarten, stärker hervor. Nach logarithmischen Formeln, die unter gewissen Annahmen abgeleitet sind, lässt sich der Einfluss der Konzentration und der Entladezeit auf den Potentialabfall berechnen. *W. Böttger.*

---

**100. Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten** von A. Sieverts (Z. f. Elektrochem. **6**, 364—370 und 374—378. 1900). Den Gegenstand der Untersuchung bildet einerseits die Aufklärung der gegenüber den Beobachtungen anderer Autoren von Schoop gemachten Angabe, dass bei der Elektrolyse fliessender Calcium-, resp. Natriumchloridlösungen mit steigender Stromdichte die Ausbeute an Hypochlorit abnehme, andererseits die noch offene Frage nach dem Grund für die kräftigere bleichende Wirkung elektrolytischer Hypochloritlaugen.

Das Ergebnis ist, dass die Hypochloritausbeute mit steigender Stromstärke unter geeigneten Bedingungen zunimmt.

Die kräftigere bleichende Wirkung steht damit in Zusammenhang, dass die Lösungen reichliche Mengen unterchloriger Säure enthalten. Die Verfolgung der Änderung des Gehaltes dieser Lösung an Hypochlorit, Gesamtsauerstoff und Chlor erfolgt mit der Zeit im Sinne der Auffassung von Förster und Jorre (**29**, 355). *W. Böttger.*

---

**101. Unorganische Hydroxylaminverbindungen** von V. Kohlschütter und K. A. Hofmann (Lieb. Ann. **307**, 314—332. 1899). Die Verfasser beschreiben die Darstellungsbedingungen und Eigenschaften einiger Hydroxylaminalkaliverbindungen der Uransäure [$UO_4(NH_4 \cdot O)_2(NH_3)_2$, $UO_4(NH_4O)(NH_3OK) + 1\,H_2O$, $UO_4(NH_3ONa)_2 + 6\,H_2O$], sowie des uransauren Hydroxylamins. [$UO_4(NH_4O)_2 + 1\,H_2O$] ferner der Salze einer Hydroxylaminmolybdänsäure [$MoO_4H_2(NH_3O)_3(NH_2OK)$], die den Vanadinsäureverbindungen an die Seite zu stellen sind.

Diese letzteren Stoffe geben beim Zersetzen mit Mineralsäuren nicht die gewöhnlichen Produkte des doppelten Austausches, sondern Stickstoff und Stickoxyde, während die freien Säuren, Molybdän- und Vanadinsäure, Hydroxylamin nicht oxydieren. Aus diesen und früheren Beobachtungen schliessen die Verff., dass Hydroxylamin mit den Stoffen: $MoO_3$, $MoO_4H_2$, $VdO_3H$, $NbO_3H$ ganz entsprechend dem Wasser Säuren bilden können. Durch Übergang des Hydroxylamins in das Hydroxylammonium werde der Säurecharakter stärker ausgebildet.

Dem Ref. erscheint das Studium des amphoteren Charakters (S. 377) des Hydroxylamins nach physikalisch-chemischen Prinzipien und Methoden sehr lohnend.

*W. Böttger.*

---

**102. Über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin** von Rud. Uhlenhuth (Lieb. Ann. **307**, 332—334. 1899). Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung teilt der Verf. über eine Verbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $NiSO_4 + 6\,NH_2 \cdot OH$ mit, welche sich in roten Krystallen abscheidet, wenn eine gesättigte Lösung von Nickelsulfat mit geschmolzenem Hydroxylamin versetzt wird. Durch Alkohol und Wasser wird das Salz zersetzt. *W. Böttger.*

---

**103. Über hylotrop-isomere Körperformen** von Karl Schaum (Lieb. Ann. **308**, 18—40. 1899.) Die Beobachtungen haben den Verf. zu der Annahme geführt, dass amorpher (unlöslicher) Schwefel zum krystallinischen im Verhältnis chemischer Isomerie steht, und zwar vermutet der Verf., dass mit dem Übergang eine Veränderung der Molekulargrösse verbunden ist. Bei der Prüfung dieser Verhältnisse durch Erhitzen von Schwefel in einem Glycerinbade und Bestimmung der Beziehung zwischen der Veränderung des Erstarrungspunktes und der Erhitzungsdauer hat sich ergeben, dass schliesslich ein Gemisch erreicht wird mit minimalem Erstarrungspunkte. Dieser Temperaturpunkt, welcher dem Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Lösung der einen isomeren Form in der anderen entspricht, sinkt mit Erhöhung der Badtemperatur. Dies ergiebt eine Veränderung der Zusammensetzung in dem Sinne, dass die Konzentration des amorphen Schwefels in der flüssigen Phase mit steigender Temperatur zunimmt. Daraus folgt, dass die Umwandlung des flüssigen in den amorphen Schwefel ein mit Wärmeverbrauch verbundener Vorgang ist. Der Verf. leitet ferner den nicht begründeten Wahrscheinlichkeitsschluss ab, dass die vermutete Dissociation eine Bestätigung erfahre.

Aus den thermochemischen Daten berechnet sich dagegen eine positive Wärmetönung von 0·3 Kal.

Zur Ermittelung des Molekulargewichts des amorphen Schwefels deutet der Verf. einen Weg an, welcher unter der Annahme einer Dissociation auf die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes durch Gefrierpunktsbestimmungen begründet ist.

Von weiteren Beobachtungen ist die Erscheinung zu erwähnen, dass bei etwa 168° mit dem Übergang in die zähe Form ein Wärmeverbrauch verbunden ist. Die vollständige Umwandlung von amorphem Schwefel beim Erstarren hängt von der Erstarrungstemperatur und der Erstarrungsdauer ab; zur Erreichung von Krystallen, welche möglichst frei von amorphem Schwefel sind, ist eine ziemlich lange Erstarrungszeit erforderlich. Gewisse Erscheinungen beim Schmelzen von Schwefel, welcher sehr hoch erhitzt worden ist, bedürfen noch der Aufklärung. Die angeführte Auffassung führt auch zum Verständnis der Löslichkeitsverhältnisse vom Standpunkte der Thermodynamik. Es handelt sich eben nicht nur im geschmolzenen, sondern überhaupt im homogenen Zustande um ein Gleichgewicht zwischen den chemisch isomeren Formen. Die Frage, welche Form sich bei einer Zustandsänderung ausscheidet, hängt von dem Sinne der dadurch bedingten Änderung der Konzentrationen der betreffenden Formen im Gleichgewicht ab. Durch Belichtung mit chemisch aktiven Strahlen scheidet sich aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff amorpher Schwefel ab.

Aus eigenen Beobachtungen und aus älteren Angaben anderer Autoren über die Isomerie des Zinns ergiebt sich die Existenz von drei Modifikationen in dem Bereich bis 200°. Der Umwandlungspunkt des grauen Zinns liegt zwischen 17—35°, die oberhalb dieser Temperatur beständige Form wandelt sich bei 200° in eine spröde Form um.

Ferner hat der Verf. festgestellt, dass Hexachlorketodihydrobenzol dimorph-monotrop ist. Die Umwandlung erfolgt jedoch bei tiefen Temperaturen ausserordentlich langsam, weshalb die metastabile Form sehr lange neben der stabilen ohne eine sichtbare Veränderung bestehen kann.

Vom Nitrosobenzol wurde noch eine zweite, ebenfalls farblose Modifikation gefunden durch rasches Abkühlen der Schmelze. Menthol ist monotrop-trimorph. Die unbeständigste Form ist durch ein ausserordentlich geringes Brechungsvermögen ausgezeichnet. Bei den Umwandlungsbeziehungen findet das Gesetz von den Umwandlungsstufen (Ostwald, Lehrbuch II², 444.) eine Bestätigung, allerdings ist zu bemerken, dass die zweite Modifikation bei mittleren Temperaturen leicht übersehen wird. *W. Böttger.*

---

**104. Zur Kenntnis der Jodsäure und Überjodsäure** von Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht (Lieb. Ann. **308**, 40—67. 1899). Die Untersuchung ist unternommen worden zur Aufklärung der Ansichten über die Basizität dieser Säuren. Aus Siedepunktsbestimmungen von Jodsäurelösungen nach der Landsbergerschen Methode ergiebt sich $i$ wenig grösser als 1. Kaliumjodat verhält sich hinsichtlich dieser Eigenschaft und der Leitfähigkeit wie Kaliumchlorat. Die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit von Jodsäure mit der Verdünnung erinnert an das Verhalten zweibasischer Säuren, z. B. der Selensäure. Ausserdem beschreiben die Verf. mehrere Molybdänjodate (z. B. $Na_2J_2O_6 \cdot 2MoO_3 + 2H_2O$), welche als saure Salze aufgefasst werden. Durch Zusatz von Alkali scheidet sich aus der Lösung ein Gemisch von Jodat und saurem Molybdat aus. — Aus diesen Ergebnissen schliessen die Verfasser, dass Jodsäure eine zweibasische Säure von der Formel $H_2J_2O_6$ ist. Die Bijodate und komplexen Molybdänjodate werden durch die Formeln $R^I HJ_2O'_6$, resp. $R^I JO_3MoO_3$ dargestellt. Sowohl der Komplex $HJ_2O_6'$ wie $JO_3MoO_3'$ wird durch Neutralisation gespalten.

Zur Entscheidung über die Verhältnisse bei der Überjodsäure haben die Verf. die Zusammensetzung der Silbersalze und die Umwandlungsbeziehungen durch äussere Einflüsse untersucht. Es wurde die Existenz der Salze $AgJO_4$, $Ag_2H_3JO_6$ und der Anhydride $Ag_2HJO_5$, $Ag_4J_2O_9$, $Ag_3JO_5$, sowie von $Ag_5JO_6$ festgestellt. Das letztere entsteht aus dem Salz $Ag_2H_3JO_6$ oder aus dazwischen liegenden Stufen durch Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Ammoniak.

Die weiteren Mitteilungen beziehen sich auf Alkalisalze der Hexawolframperjodsäure und der Monowolframperjodsäure von der Zusammensetzung: $5R^I JO_4 \cdot 6WO_3$, resp. $3R^I JO_4 \cdot WO_3$. Für die ersteren ist $\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32})$ 49·8, resp. 48·2.

Die Verf. folgern daraus, dass Überjodsäure schwachen Basen gegenüber wie in ihren komplexen Verbindungen fünfbasisch ist, während sie mit starken Basen einbasische Salze der Überjodsäure giebt.

Dem Verf. erscheint es nicht überflüssig, hervorzuheben, dass die Bezeichnung Basizität hier, wie überhaupt häufig in der chemischen Litteratur, auf verschiedene Eigenschaften angewendet wird. Im engeren Sinne wird in Anlehnung an den Neutralisationsvorgang mit Basizität die Zahl der Verbindungsgewichte Wasserstoff im Formelgewicht des Stoffes bezeichnet, die Wasserstoffion von einer Konzentration bilden können, die nicht erheblich unter derjenigen im Wasser ist. Die Bestimmung geschieht nach der **1**, 109 und 527, **2**, 901 angegebenen Methode. Vielfach wird dagegen die Basizität nach der Zusammensetzung fester Stoffe, z. B. schwer löslicher Salze, beurteilt.

Die Verschiedenheit der Basizität, die sich für zahlreiche Säuren ergiebt steht mit der Hydrolyse in Zusammenhang, die beim Auflösen eintritt. Bei schwer löslichen Salzen tritt die Hydrolyse nicht in den Vordergrund. Es wäre anzustreben, die Anwendung dieser Bezeichnung nur auf die erstgenannte Eigenschaft auszudehnen. *W. Böttger.*

---

**105. Über niedere Oxyde des Phosphors** von A. Michaelis und M. Pitsch (Lieb. Ann. **310**, 45—74. 1899). Aus ihren Beobachtungen leiten die Verff. den Schluss ab, dass nur ein niederes Oxyd des Phosphors, nämlich das schon von Le Verrier beschriebene Phosphorsuboxyd $P_4O$ unter den Versuchsbedingungen existiert. Die Darstellung erfolgt entweder durch Behandlung von regulärem Phosphor mit wässerig-alkoholischem Kali, wobei sich Wasserstoff und etwas Phosphorwasserstoff entwickeln, oder aus unterphosphoriger Säure durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid.

Phosphorsuboxyd ist ein orangerotes Pulver, hat bei 26° die Dichte 1·9123 und riecht etwas, deutlicher im angefeuchteten Zustande nach Phosphorwasserstoff. Ein Hydrat davon existiert wahrscheinlich nicht. Im trocknen Zustande kann das Suboxyd ziemlich hoch erhitzt werden, feuchtes Suboxyd entzündet sich bei 90°. In wässerig-alkoholischem Kali löst sich das Suboxyd zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus welcher es durch Säuren wieder gefällt wird. Beim Erhitzen in einem indifferenten Gasstrome destilliert Phosphor, während Pentoxyd zurückbleibt.

*W. Böttger.*

# Eine vorläufige Untersuchung der Bedingungen, welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen.

Von

**W. B. Hardy**[1]).

(Mit einer Figur im Text.)

Es hat lange die Ansicht bestanden, dass eine grosse Zahl kolloidaler Lösungen verwandt oder identisch ist mit Aufschlämmungen fester Stoffe in einer Flüssigkeit, wobei die Korngrösse des festen Stoffes so klein ist, dass letzterer sich nach beliebig langer Zeit nicht absetzt. Derartige Lösungen sind die kolloidalen Lösungen von Metallen und Sulfiden, wie diejenigen von Antimon, Arsen und Kadmium. Solche Lösungen gehören zur Klasse der irreversiblen kolloidalen Gemische. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt den Koagulations- oder Fällungsprozess[2]); aber weder eine weitere Steigerung, noch ein Abfall der Temperatur wird die Rückbildung des Hydrosols verursachen. Aus diesem Grunde sollen dieselben vorläufig zur Gruppe der kolloidalen Lösungen wie diejenigen von Kieselsäure, Ferrihydrat, Thonerde u. s. w. und die Modifikation des Albumins des Eiweisses, welche beim Erhitzen einer wässerigen Lösung zum Siedepunkte entsteht, gerechnet werden. Aus Gründen, die auf den folgenden Seiten dargelegt werden sollen, ordne ich dieser Klasse auch die Suspension von Mastix in Wasser zu, welche entsteht, wenn eine verdünnte alkoholische Lösung des Gummis zu Wasser gegeben wird.

Vom Standpunkte des Phasengesetzes besteht das Gleichgewicht in diesen Hydrosolen, wenn dieselben sich thatsächlich aus kleinen festen, in eine Flüssigkeit eingebetteten Teilchen zusammensetzen, nicht not-

[1]) Übersetzt von W. Böttger.

[2]) An anderer Stelle (Journ. of Physiol. **24**, 172. 1899) habe ich gezeigt, dass Fällung und Koagulation nicht diskontinuierliche Vorgänge sind. An Stelle der Gerinnung tritt Fällung ein, wenn die Konzentration der festen Phase unter einen bestimmten Betrag kommt.

wendig zwischen dem festen Stoffe und Wasser, sondern zwischen dem festen Stoffe und einer Lösung desselben in Wasser. Das Hydrosol von Mastix giebt einen Dampf des Gummis von hinreichender Konzentration aus, um die Geruchsorgane anzuregen; aus diesem Grunde muss das Wasser eine gewisse Menge gelöst enthalten. Ebenso, wie anscheinend kein Stoff vollkommen unlöslich ist, können wir annehmen, dass auch in allen Beispielen ein Teil des festen Stoffes in der Flüssigkeit wirklich gelöst ist. Da der feste Stoff, welcher nicht eigentlich gelöst ist, in Gestalt von Körnern verteilt ist, deren Durchmesser in der Regel meistens sehr viel kleiner ist, als die mittlere Wellenlänge des Lichtes beträgt, so ergiebt sich, dass die Berührungsfläche zwischen dem festen Stoffe und der Flüssigkeit sehr gross ist für die Masseneinheit des ersteren. Die Möglichkeit zur Verdampfung und Kondensation der festen Substanz der Teilchen ist infolge der ausserordentlich grossen Berührungsfläche so gross, dass, obgleich nur eine unmessbar kleine Menge des festen Stoffes zu irgend einer Zeit wirklich gelöst ist, diese wenn auch kleine Menge anscheinend als wichtiger Umstand bei der Bestimmung des Gleichgewichts zwischen der festen und flüssigen Phase in Frage kommt.

Derartige Betrachtungen müssen mit Rücksicht auf den Umstand angestellt werden, dass diese Gebilde sehr leicht als einfache Aufschlämmungen[1]) angesehen worden sind, bei denen die einzige Beziehung zwischen der festen und flüssigen Phase eine rein mechanische ist. Diese Hydrosole sind erfahrungsgemäss eigentlich nur in reinem Zustande beständig. Dieselben können beispielsweise durch Erhitzen um bemerkenswerte Beträge konzentriert werden, und ihre Stabilität hängt von mannigfaltigen Beziehungen zwischen der flüssigen und der festen Phase ab, was der ersteren sozusagen ein gewisses Übergewicht über die letztere giebt.

Die Herstellungsmethode der verschiedenen Lösungen. Das Hydrosol von Gold wurde bereitet durch Hinzufügen mehrerer Tropfen einer Lösung von Phosphor in Äther zu etwa einem Liter einer sehr verdünnten Lösung von Goldchlorid. Die schön rubinrote Flüssigkeit, welche entstand, wurde mit destilliertem Wasser 14 Tage lang dialysiert[2]) und dann durch Kochen eingedampft. Das Hydrosol von Kieselsäure wurde durch Einwirkung eines Überschusses von Salz-

---

[1]) Vergl. z. B. Stoeckl und Vanino, Diese Zeitschr. **30**, 98 (1899); ebenso Ostwald, „Lehrbuch".

[2]) Beim Arbeiten mit diesen kolloidalen Lösungen ist es von Bedeutung, destilliertes Wasser zu benutzen, welches von gelöster Kohlensäure befreit ist.

säure auf lösliches Glas und Dialysieren des Produktes hergestellt. Ein Hydrosol von Ferrihydroxyd wurde durch fortgesetztes Dialysieren der Lösung in Ferrichlorid gewonnen.

Das Hydrosol von Mastix wurde bereitet durch Hinzufügen einer sehr verdünnten Lösung des Gummis in Alkohol zu destilliertem Wasser. Dieses wurde 14 Tage mit destilliertem Wasser dialysiert. Das Hydrosol des durch Hitze veränderten Eiweisses wurde hergestellt durch Auflösen von Eiweiss in dem neunfachen Volum destillierten Wassers, Filtrieren und Kochen. Das Produkt soll eine glänzende Flüssigkeit sein, welche blaues Licht reflektiert. Die Oberfläche spielt jedoch eine wesentliche Rolle. Wenn die Lösung in einem Probierrohr erhitzt wird, entsteht eine milchige Flüssigkeit, und ein Häutchen von Proteïn haftet am Glase; eine zweite, in demselben Röhrchen erhitzte Probe ist weniger milchig, bis — wenn das Proteïnhäutchen so dick ist, dass irgend welche Einwirkung des Glases unterbleibt — die Lösung das Proteïd nach dem Kochen in Gestalt so kleiner Teilchen enthält, dass dieselben rein blaues Licht reflektieren. Nach der Darstellung wurde das Hydrosol einige Tage mit destilliertem Wasser dialysiert.

Verhalten der Hydrosole in einem elektrischen Felde. Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die Teilchen in diesen kolloidalen Lösungen sich in einem elektrischen Felde bewegen. Zsigmondy[1]) fand, dass Gold sich in kolloidalen Lösungen gegen den Strom bewegt. Picton und Linder[2]) stellten die interessante Thatsache fest, dass die Bewegungsrichtung der Teilchen in Bezug auf die Richtung des Stromes von deren chemischen Natur abhängt. Ich habe gezeigt, dass das durch Hitze veränderte Proteïd eine bemerkenswerte Beeinflussung der Bewegungsrichtung durch saure oder alkalische Reaktion der Flüssigkeit, in welcher dasselbe verteilt ist[3]), erkennen lässt. Ein unmessbar kleiner Betrag von freiem Alkali bewirkt, dass sich die Proteïnteilchen gegen den Strom bewegen, während sie sich bei Gegenwart einer ebenso kleinen Menge freier Säure mit dem Strome bewegen. In dem einen Falle sind die Teilchen elektronegativ, in dem anderen elektropositiv.

Da man, von einem Hydrosol ausgehend, dessen Teilchen elektronegativ sind, durch Zugabe freier Säure die Negativität vermindern und schliesslich dieselben elektropositiv machen kann, so leuchtet es ein, dass irgend ein Punkt existiert, bei welchem die Teilchen und die Flüssigkeit, in welche erstere eingebettet sind, isoelektrisch sind.

---

[1]) Liebigs Ann. **301**, 29. [2]) Journ. of Chem. Soc. **70**, 568 (1897).

[3]) „Die Koagulation von Proteïd durch Elektrizität." Journ. of Physiol. **24**, 288 (1899).

Dieser isoelektrische Punkt stellt sich als ein solcher von grosser Bedeutung heraus. Da mit Annäherung des Punktes die Stabilität des Hydrosols abnimmt und im isoelektrischen Punkte verschwindet, indem Koagulation oder Fällung eintritt, je nachdem die Konzentration des Proteïds gross oder klein ist, ob der isoelektrische Punkt langsam oder schnell und ohne oder mit mechanischer Durchmischung erreicht wird.

Diese Schlussfolgerung kann experimentell auf verschiedene Weisen geprüft werden. Wird ein Gerinnsel oder eine Fällung der Proteïdteilchen, welche durch Zusatz eines Neutralsalzes oder von Säure, resp. Basis hergestellt wurde, sorgfältig gewaschen, in einem Achatmörser zu einem feinen Schlamme zerrieben und in einem U-Rohr in Wasser verteilt, so setzt es sich rasch ab. Die Herstellung eines elektrischen Feldes mit einem Gefälle von 100 Volt auf 10 cm hat in 48 Stunden keinen Einfluss auf die Höhe des Wassers oder des Niederschlages. Wird nunmehr die geringste mögliche Menge Ätznatron oder Essigsäure hinzugesetzt, so beginnt das Proteïd sich zu bewegen, derart, dass in 20 Stunden der Niederschlag im einen oder anderen Schenkel steigt, bis er nahezu die Platinelektrode berührt.

Im weiteren Sinne kann gesagt werden, dass das Hydrosol vom Ferrihydroxyd nur im Falle der Abwesenheit freier Säure und Basis oder von Neutralsalzen stabil ist. Das Hydrosol von — durch Erhitzen verändertem — Proteïd ist nur in Gegenwart von freier Säure oder freiem Alkali stabil. Das Hydrosol von Mastix wird durch Säuren ziemlich leicht gefällt, ist dagegen in Gegenwart ziemlich konzentrierter einwertiger Alkalien stabil. Die allgemeinen Bedingungen für die Stabilität dieser verschiedenen Hydrosole sind daher sehr verschieden; in dem Punkt stimmen sie jedoch überein, dass bei allen dieselbe wichtige Beziehung zwischen dem isoelektrischen Punkte und dem Fällungspunkte besteht, wie sie sich beim Hydrosol des Proteïds ergiebt.

Beim Hydrosol des Ferrihydroxyds sind die Teilchen deutlich elektropositiv. Ein verdünntes Hydrosol wird durch Citronensäure zum Gerinnen gebracht, wenn die Konzentration der letzteren 1 Mol in 4000000 ccm erreicht. Wie klein auch die Konzentration des Ferrihydroxyds sei, das Hydrosol trübt sich, und es tritt Fällung ein. Die Geschwindigkeit des Abscheidens ist jedoch sehr gering und beträgt etwa 1 cm in der Stunde. In einem elektrischen Felde von der Form einer U-Röhre trennen sich die Teilchen immer ein wenig schneller von der negativen Elektrode — die Beschleunigung im elektrischen Felde beträgt ungefähr 5 mm in der Stunde. Die suspendierten Teilchen von Ferrihydroxyd zeigen daher eine ausgesprochen langsame Bewegung in

einer entgegengesetzten Richtung, als wenn sie kolloidal gelöst sind. In letzterem Zustande sind sie deutlich elektropositiv, im ersteren ausserordentlich schwach elektronegativ. Ein sehr schwacher elektronegativer Charakter wird dem Ferrihydroxyd beim Koagulieren des Hydrosols mit Ammoniak erteilt, welches 1 Mol in 100000 ccm enthält.

Wenn ein frisches Gel von Kieselsäure in destilliertem Wasser verteilt und sorgfältig gewaschen wird, um es von nicht koagulierter Kieselsäure und von Verunreinigungen zu trennen, ist es vollkommen isoelektrisch mit dem Wasser. Es wird jedoch durch Zugabe der geringsten Spur freien Alkalis ausgesprochen elektronegativ.

Mastix, welcher aus einem verdünnten Hydrosol durch Zugabe von Baryumchlorid, bis die Konzentration 1 Mol in 600000 ccm beträgt, gefällt wird, erweist sich als isoelektrisch mit der Flüssigkeit. In kolloidaler Lösung ist es ausgesprochen elektronegativ.

Picton und Linder haben gezeigt, dass die Grösse der Teilchen in diesen Hydrosolen nach Massgabe der Annäherung an den Koagulations- oder Fällungspunkt zunimmt[1]). Es könnte daher, da die Bewegung von Teilchen im elektrischen Felde nach Quinckes Theorie der elektrischen Endosmose auf eine Oberflächenwirkung zurückzuführen ist, angenommen werden, dass die Thatsache, dass sich dieselben im Gegensatz zu kolloidalen Lösungen nicht bewegen, wenn sie eine einfache Suspension bilden, zurückzuführen sei auf eine Verminderung der auf ein gegebenes Volum wirkenden Kraft[2]). Dies wird jedoch durch den Charakter der Versuche entkräftet. Der Zusatz einer kleinen Menge freien Alkalis zu einer überwiegenden Menge von Teilchen koagulierter Kieselsäure, welche sich abgesetzt haben und einen Schlamm bilden, kann die Grösse der verhältnismässig grossen Menge um einen erheblichen Betrag nicht verändern. Da nun im Falle des Ferrihydroxyds und des Proteïds das Zeichen der Ladung, welche die Teilchen im elektrischen Felde tragen, auf jeder Seite vom eigentlichen Fällungspunkt verschieden ist, muss dieser Punkt notwendig ein isoelektrischer sein.

Wenn die Stabilität des Hydrosols von einem elektrischen Potentialunterschied zwischen den festen Teilchen und der Flüssigkeit abhängig wäre, könnte man erwarten, dass wenigstens für eine kleine Entfernung vom isoelektrischen Punkte die Stabilität sich entsprechend

[1]) Journ. of Chem. Soc. **61**, 148 (1892).

[2]) Thatsächlich hat Lamb gefunden, dass die Geschwindigkeit eines Teilchens unabhängig von seiner Gestalt und Grösse ist, vorausgesetzt, dass seine Dimensionen im Vergleich zum Bewegungsraum gross sind; somit ist der Einwand wohl kaum zu erörtern. Lamb, Brit. Ass. Report. 1897. 502.

mit der Veränderung der Potentialdifferenz verschieben würde. Die experimentelle Untersuchung dieser Frage ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Bisher ist mir kein anderer Weg zur Erreichung des isoelektrischen Punktes als durch Zusatz von Salzen, Säuren und Basen bekannt. Man kann daher diesen Punkt durch Zugabe von, sagen wir, Säure oder Basis erreichen und ein Salz zur Messung der Stabilität des Systems benutzen, wie es in den Versuchen unten beschrieben ist. Bei derartigen Versuchen befinden sich die kolloidalen Teilchen in einem komplizierten System von drei Komponenten, dessen Gleichgewichtsbedingungen nicht aus bekannten Daten abgeleitet werden können. Die Bedingungen konnten vereinfacht werden durch Anwendung von $KOH$ oder $H_2SO_4$ zur Annäherung an den isoelektrischen Punkt und von $K_2SO_4$ als Mass für die Änderung der Stabilität. Eine Reihe von Bestimmungen mit verschiedenen Systemen dieser Art ergiebt die erforderlichen Messungen.

Ein direkter und bündiger Beweis, dass die Stabilität mit der Erreichung des isoelektrischen Punktes abnimmt, wurde auf zwei Wegen erhalten. Dem isoelektrischen Punkte kann man sich nähern im Falle des Hydrosols des Proteïds durch die Wegnahme von freier Säure oder vom freien Alkali, je nach den Verhältnissen. Wenn derselbe erreicht wird, nimmt die Grösse der Partikel zu, so dass sie an Stelle von blauem weisses Licht reflektieren; auf diese Weise nimmt die Berührungsfläche zwischen der Flüssigkeit und den festen Teilchen nach Massgabe der Annäherung an den Punkt ab. Der zweite Versuch ist, obgleich nicht quantitativ, sehr überzeugend. Ein Hydrosol von Mastix, welches so rein als möglich dialysiert ist, wird durch lange fortgesetzte mechanische Bewegung nicht zerstört. Wenn jedoch eine so geringe Menge eines Salzes, welche keine Koagulation des Hydrosols bewirkt, zugesetzt wird, wird letzteres so instabil, dass dasselbe durch Schütteln zerstört wird.

Es wurden Versuche unternommen zur Entscheidung der Frage, ob die Teilchen wirklich eine Ladung besitzen. Durch Anwendung von gleich grossen Elektroden, welche parallel zu einander an den Enden einer geraden Röhre befestigt wurden, wurde ein praktisch gleichförmiges elektrisches Feld erzeugt. Es ergab sich, dass sich die Teilchen in allen Teilen des Feldes bewegten; sie tragen daher eine Ladung, welche nach Quinckes Theorie der Bewegung von Teilchen in einem elektrischen Felde eine Oberflächenladung sein würde, indem jedes Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben ist.

Einwirkung von Salzen. Die Eigenschaft der Salze, kolloidale Lösungen zu zerstören, wurde von Graham beobachtet. Der Gegen-

stand wurde jedoch zuerst eingehend von H. Schulze[1]) untersucht. Er zeigte, dass das Vermögen der verschiedenen Salze, ein Hydrosol von Arsentrisulfid zu fällen, mit der Wertigkeit des Metalles in Zusammenhang steht, während die Wertigkeit der Säure geringen Einfluss hat. Die an die Zunahme der Wertigkeit geknüpfte Erhöhung des Fällungs- oder Koagulationsvermögens ist sehr gross. Wird das Koagulationsvermögen durch die reziproken Werte der Konzentration in g-Molen im Liter ausgedrückt, welche erforderlich sind, ein bestimmtes Hydrosol in ein Hydrogel überzuführen, so ergiebt sich nach Schulzes Messungen für jene Eigenschaft von Metallen verschiedener Wertigkeit die Beziehung:

$$R' : R'' : R''' = 1:30:1650.$$

Die Folgerungen von Schulze wurden von Prost[2]), welcher Kadmiumsulfid benutzte, und von Picton und Linder[3]) an Antimontrisulfid bestätigt. Die letztgenannten Forscher fügten die wichtige Thatsache hinzu, dass eine kleine Menge des koagulierenden Salzes zersetzt wird, wobei das Metall in das Koagulum eingeschlossen wird.

Meine Beobachtungen mit verschiedenen kolloidalen Lösungen bestätigen die beiden Ergebnisse von Schulze und ergeben eine neue Beziehung, welche folgendermassen ausgedrückt werden soll:

Das Koagulationsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit einer seiner Ionen bestimmt. Das vorwaltende Ion ist entweder negativ oder positiv, je nachdem die kolloidalen Teilchen sich mit dem Potentialgefälle oder gegen dasselbe bewegen. Das koagulierende Ion hat immer das entgegengesetzte elektrische Zeichen wie das Teilchen.

Die zur Bestimmung dieses Punktes benutzten Salze waren die Sulfate von Aluminium, Kupfer, Magnesium, Kalium und Natrium, die Chloride von Kupfer, Baryum, Calcium und Natrium und das Nitrat von Kadmium. Die Lösungen enthielten ein g-Mol in 2000 ccm.

Die Ergebnisse sollen in folgender Weise dargelegt werden:

Dialysierte Kieselsäure, frei von Chloriden, elektronegativ.
Konzentration des koagulierenden Salzes: 1 g-Mol in 120000 ccm.
Temperatur 16°.

| Es koagulieren sofort: | nach 10 Min.: | nach 2 Stunden: | nach 24 Stunden: | noch flüssig: |
|---|---|---|---|---|
| $Al(SO_4)_3$ | $CuSO_4$ | $MgSO_4$ | $K_2SO_4$ | $NaCl$ |
| | $CuCl_2$ | | $Na_2SO_4$ | Kontrollprobe |
| | $Cd(NO_3)_2$ | | | |
| | $BaCl_2$ | | | |

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882).
[2]) Bull. de l'Acad. Roy. de Sc. de Belg. (3) **14**, 312 (1887).
[3]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

Dies erläutert viele Versuche.

**Proteïd, bei Gegenwart einer Spur Alkali, elektronegativ.**

Temperatur 16°. 1 g-Mol des koagulierenden Salzes in 80000 ccm.

| Es koagulieren sofort: | bei gelindem Erwärmen: | Es koagulieren nicht: |
|---|---|---|
| $Al_2(SO_4)_3$ | $MgSO_4$ | $Na_2SO_4$ |
| $Cd(NO_3)_2$ | $BaCl_2$ | $K_2SO_4$ |
| $CuSO_4$ | $CaCl_2$ | $NaCl$ |
| $CuCl_2$ | | |

**Proteïd, bei Gegenwart einer Spur Essigsäure, elektropositiv.**

| Es koagulieren augenblicklich: | Ohne Einfluss sind: |
|---|---|
| $Al_2(SO_4)_3$ | $CuCl_2$ |
| $CuSO_4$ | $Cd(NO_3)_2$ |
| $K_2SO_4$ | $BaCl_2$ |
| $Na_2SO_4$ | $NaCl$ |
| $MgSO_4$ | |

**Dialysierter Mastix, neutral, elektronegativ.**

Temperatur 16°. 1 g-Mol des koagulierenden Salzes in 50000 ccm.

| Es koagulieren sofort: | Keine Koagulation durch: |
|---|---|
| $Al_2(SO_4)_3$ | $K_2SO_4$ |
| $CuSO_4$ | $Na_2SO_4$ |
| $CuCl_2$ | $NaCl$ |
| $Cd(NO_3)_2$ | |
| $MgSO_4$ | |
| $BaCl_2$ | |

**Dialysiertes Ferrihydroxyd, neutral, elektropositiv.**

Temperatur 16°. 1 g-Mol des koagulierenden Salzes in 100000 ccm.

| Es koagulieren sofort: | Es koagulieren nicht: |
|---|---|
| $Al_2(SO_4)_3$ | $CuCl_2$ |
| $CuSO_4$ | $Cd(NO_3)_2$ |
| $MgSO_4$ | $NaCl$ |
| $K_2SO_4$ | $BaCl$ |
| $Na_2SO_4$ | |

**Gold, mit destilliertem Wasser 14 Tage dialysiert, sehr schwach sauer, elektronegativ**

Temperatur 16°. 1 g-Mol des koagulierenden Salzes in 200000 ccm.

| Die rote Farbe[1]) geht sofort in blau über durch: | Keine Änderung durch: |
|---|---|
| $Al_2(SO_4)_3$ | $NaCl$ |
| $CuSO_4$ | $Na_2SO_4$ |
| $CuCl_2$ | $K_2SO_4$ |
| $Cd(NO_3)_2$ | |
| $MgSO_4$ | |
| $BaCl_2$ | |

[1]) Die Beziehung zwischen der Farbenänderung des Hydrosols von Gold zur Grösse der Teilchen ist von Stoeckl und Vanino (Diese Zeitschr. **30,** 98. 1899) untersucht worden. Der Übergang von rot in blau zeigt eine Zunahme der Grösse der Teilchen an.

Zu diesen Ergebnissen ist nur eine Erläuterung nötig. Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$, $Cd(NO_3)_2$, $CuCl_2$ und $CuSO_4$ sind sauer gegenüber Lackmus, während $MgSO_4$ und $BaCl_2$ diesem Indikator gegenüber neutral, aber sauer in Bezug auf Phenolphthaleïn sind. Diese saure Reaktion hat in einigen Fällen einen störenden Einfluss — das System wirkt nicht nur wie ein Neutralsalz, sondern gleichzeitig wie eine freie Säure. Dementsprechend ist das durch Dialyse nahe an den Fällungspunkt gebrachte Hydrosol von Proteïd gegen die stärker sauren Salze zweiwertiger Metalle empfindlicher als gegen die schwächer sauren. Der Einfluss der sauren oder alkalischen Reaktion des Salzes auf das Hydrosol ist in der Regel klein im Vergleich zu dem Einfluss des Metallions. So wird die Stabilität eines Hydrosols des elektropositiven Proteïds durch freie Säure erhöht, und doch finden die sauer reagierenden Salze ihren eigentlichen Platz in der Wertigkeitsreihe. Andererseits wird Ferrihydroxyd durch Salpetersäure koaguliert, wenn die Konzentration den Wert: 1 g-Mol in 2500 ccm erreicht; trotzdem ist das Kadmiumsalz dieser Säure nicht sehr viel wirksamer als die „neutralen“ Salze $MgSO_4$, $BaCl_2$.

Temperatur 16°.

Die zur Koagulation von Ferrihydroxyd nötigen Konzentrationen sind für:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | 1 g-Mol | in | 4000000 | ccm |
| $MgSO_4$ | „ | „ | 4000000 | „ |
| $BaCl_2$ | „ | „ | 10000 | „ |
| $NaCl$ | „ | „ | 30000 | „ |
| $Cd(NO_3)_2$ | „ | „ | 50000 | „ |

Die ausserordentliche Zunahme des Koagulationsvermögens mit der Erhöhung der Wertigkeit, welche Schulze, Prost, Picton und Linder beobachtet haben, trifft in allen Fällen zu. Zur Bestimmung dieser Eigenschaft am Ferrihydroxyd bediente ich mich der Methode von Schulze, nach welcher man einen Tropfen des Hydrosols in ein grosses Volum der Salzlösung fallen lässt. Es wurde dann eine Reihe von Beobachtungen gemacht, bis die Konzentration des Salzes gefunden wurde, welche eben den Tropfen koaguliert. Im Falle des Goldes und des Mastix wurde das Verfahren umgekehrt und die Salzlösung tropfenweise zu einer gewissen Menge des Hydrosols gegeben. Nachstehend führe ich die Resultate an:

Mastix, neutral. Temperatur 40°

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $BaCl_2$ | 1 g-Mol | in | 86000 | ccm |
| $NaCl$ | „ | „ | 8000 | „ |
| $MgSO_4$ | „ | „ | 68000 | „ |
| $K_2SO_4$ | „ | „ | 8000 | „ |

Gold, sehr schwach sauer. Temperatur 16°.

| | |
|---|---|
| $NaCl$ | 1 g-Mol in 72000 ccm |
| $BaCl_2$ | „ „ 50000 „ |
| $K_2SO_4$ | „ „ 75000 „ |

Die Zahlen für Ferrihydroxyd sind schon mitgeteilt worden. Wird, wie angegeben, das jedem Stoffe eigentümliche molekulare Koagulationsvermögen durch den reziproken Wert des Volums eines g-Mols ausgedrückt, welches eben noch Koagulation hervorruft, dann besteht die Beziehung, dass sich die entsprechenden Potenzen dieses Wertes ($K$) annähernd proportional der Wertigkeit des aktiven Ions ändern:

$$R' : R'' : R''' = K : K^2 : K^3.$$

Die Beziehung ist jedoch nicht so einfach, wie angegeben; sie wird vielmehr durch die Änderung der molekularen Leitfähigkeit eines Salzes mit der Änderung der Konzentration kompliziert. Die theoretischen Erörterungen sind bereits anderweitig mitgeteilt worden[1]). Zur Vereinfachung der Darstellung will ich jedoch diese Beziehung die quadratische, resp. kubische nennen.

Einwirkung von Säuren und Basen. Die für diese Stoffe ermittelten $K$-Werte zeigen noch interessantere Beziehungen zur Wertigkeit als diejenigen der untersuchten Salze. Wie im Falle der Salze ist die Wirksamkeit von den elektrischen Eigenschaften der kolloidalen Teilchen abhängig.

Sind die kolloidalen Teilchen elektronegativ, so bewirken Alkalien entweder bei keiner Konzentration Fällung, oder, wenn sie Fällung hervorrufen, ändert sich der Wert von $K$ nicht in irgend einer einfachen Weise mit dem Wechsel der Valenz.

Bei elektropositiven Teilchen nimmt $K$ mit der Valenz zu, aber die quadratische, resp. kubische Beziehung findet nicht statt. Indessen ergiebt sich, dass $K$ sich direkt mit der chemischen Aktivität der Lösung ändert.

Säuren zeigen die gegensätzlichen Beziehungen. Sind die Teilchen elektronegativ, so ändert sich $K$ direkt mit der chemischen Aktivität der Lösung; für elektropositive Teilchen haben Säuren entweder kein Fällungsvermögen oder, wenn $K$ irgend einen Wert hat, ändert sich derselbe in dem durchgemessenen Beispiele quadratisch, resp. kubisch mit der Wertigkeit.

Die verschiedenen Beobachtungen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind aus den Tabellen der British Association berechnet worden[2]).

[1]) Hardy und Whetham, Journ. of Physiol. 24, 288 (1999) und Whetham, Phil. Mag. November 1899.

[2]) „The elektro-chemical properties of aqueous solutions.“ T. C. Fitzpatrick, „Brit. Ass. Report“ 1893,

| Hydrosol | | Erforderliche Konzentration zur Koagulation | | Spez. Leitfähigkeit der koagulierenden Lösung bei $18^0 \times 10^{13}$ | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 g-Mol in ccm | g-Äquiv. im Liter | | | |
| Mastix, elektronegativ | Ammoniak | 0 | ∞ | — | 16—100 | |
| | $NaOH$ | 0 | ∞ | — | 16—100 | |
| | $KOH$ | 0 | ∞ | — | 16—100 | |
| | $Ba(OH)_2$ | 40800 | 0·048 | 100 | 16 | |
| | $H_3PO_4$ | 194400 | 0·015 | 13·9 | 17 | |
| | Essigsäure | 1360 | 0·70 | 12·6 | 17 | |
| | $HCl$ | 260000 | 0·004 | 14·5 | 17 | |
| | $HNO_3$ | 260000 | 0·004 | 14·3 | 17 | |
| | $H_2SO_4$ | 460000 | 0·004 | 13·2 | 17 | Die Werte der spez. Leitf beziehen sich auf eine andere Temperatur als die, bei welcher die Beobachtungen angestellt wurden, aber sie zeigen die allgemeine Beziehung. |
| | Oxalsäure | 220000 | 0·009 | 14·4 | 17 | |
| | $BaCl_2$ | 86000 | 0·022 | [20] | 40 | |
| | $MgSO_4$ | 68000 | 0·028 | [18] | 40 | |
| | $NaCl$ | 8000 | 0·12 | [110] | 40 | |
| | $K_2SO_4$ | 8000 | 0·24 | [250] | 40 | |
| Gold, elektronegativ | Ammoniak | 0 | ∞ | — | 17—100 | |
| | $NaOH$ | 11800 | 0·08 | 152 | 17 | |
| | $KOH$ | 10800 | 0·09 | 189 | 17 | |
| | $Ba(OH)_2$ | 12000 | 0·16 | — | 100 | Bei 17° gesättigte Lösung hat keinen Einfl. |
| | $Ca(OH)_2$ | — | — | — | 17 | Keine Wirkung, wenn gesättigt. |
| | $HCl$ | 123000 | 0·008 | 29 | 17 | |
| | $H_2SO_4$ | 238544 | 0·0084 | 26 | 17 | |
| | $NaCl$ | 72000 | 0·013 | 13 | 17 | |
| | $BaCl_2$ | 500000 | 0·004 | 4·4 | 17 | |
| | $K_2SO_4$ | 75000 | 0·026 | 28 | 17 | |
| Ferrihydroxyd, elektropositiv | $KOH$ | 1000000 | 0·001 | 2·2 | 16 | |
| | $Ba(OH)_2$ | 2000000 | 0·001 | 2·3 | 16 | |
| | $HCl$ | 1800 | 0·5 | 1650 | 16 | |
| | $HNO_3$ | 2000 | 0·5 | 1589 | 16 | |
| | $H_2SO_4$ | 1000000 | 0·002 | 6·8 | 16 | |
| | Oxalsäure | 1000000 | 0·002 | 3·4 | 16 | |
| | Citronensäure | 4000000 | 0·0007 | [0·7] | 16 | Das spez. Leitvermögen wird nach Analogie mit ähnlichen Säuren nicht grösser sein als der angegebene Wert. |
| | $K_2SO_4$ | 3200000 | 0·0006 | 0·77 | 16 | |
| | $MgSO_4$ | 4000000 | 0·0005 | 0·5 | 16 | |
| | $BaCl_2$ | 6000 | 0·3 | 255 | 16 | |
| | $NaCl$ | 20000 | 0·5 | 28 | 16 | |

Die Zahlen in der 4. Kolonne sind sehr beachtenswert. Wenn die Teilchen elektronegativ sind, stimmen Säurelösungen von gleichem Koagulationsvermögen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen in Bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen überein. Dieselbe Beziehung ergiebt sich aus den Angaben von Picton und Linder über das Fällungsvermögen von Säuren für das Hydrosol von Arsentrisulfid.

| Säure | Wert von $K$ bezogen auf $Al_3Cl_6$ als Einheit | Spez. Leitfähigkeit der Lösung von 1 g-Äquiv. in 1000 ccm |
|---|---|---|
| $HBr$, $HJ$, $HCl$, $HNO_3$ | 0·001 | 2950 |

| Säure | Wert von $K$ bezogen auf $Al_2Cl_6$ als Einheit | Spez. Leitfähigkeit der Lösung von 1 g-Äquiv in 1000 ccm |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 0·0006 | 1935 |
| Oxalsäure | 0·0005 | 578 |
| $H_3PO_4$ | 0·00007 | 230 |

Sind dagegen die Teilchen elektropositiv, so unterscheiden sich die Säurelösungen von gleichem Koagulationsvermögen hinsichtlich der Leitfähigkeit um bemerkenswerte Beträge.

| Säuren | $H'$ | : | $H''$ | : | $H'''$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Mastix, elektropositiv | 12·6 | | 14·4 | | 13·9 |
| Ferrihydroxyd, elektropositiv | 1650 | | 6·8 | | 0·7 |

Nun ergiebt sich für das spezifische Leitvermögen ($C$) die Beziehung:

$$C = n\alpha(u + v),$$

worin $\alpha$ den Bruchteil der zerfallenen Molekeln ($n$), und $u + v$ die Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen bedeuten. Der Faktor $u + v$ spielt eine wichtige Rolle, wie aus dem Vergleich der Werte von $n\alpha$ für Säurelösungen von gleichem Koagulationsvermögen und mit Ionen von geringer mit denen von grosser Beweglicheit hervorgeht:

| | |
|---|---|
| $H_3PO_4$ | 0·01 |
| Essigsäure | 0·07 |
| $HCl$ | 0·004 |
| $H_2SO_4$ | |
| $HNO_3$ | |

Dies steht jedoch wohl teilweise damit im Zusammenhang, dass bei der Bestimmungsweise des Koagulationsvermögens die Zeit einen kleinen praktisch konstanten Wert hat. Die Werte für $n$ könnten vielleicht verschieden sein, wenn die Versuchsdauer beliebig verlängert würde.

Der wichtige Punkt jedoch, welcher beachtenswert ist, ist der, dass die Funktion $u + v$ bei gegebener Konzentration ein numerisches Mass der chemischen Aktivität ist, so dass wir zu dem wichtigen Satz kommen: dass die zur Fällung von elektronegativen kolloidalen Teilchen nötige Säurekonzentration und die zur Fällung von elektropositiven Teilchen erforderliche Alkalikonzentration durch die Gesetze bestimmt wird, welche das gewöhnliche chemische Gleichgewicht regeln.

Im Falle der Einwirkung von Salzen auf diese Hydrosole ist diese Beziehung nicht so einfach. $K$ ändert sich nicht direkt mit $\alpha(u + v)$, sondern enthält einen Faktor, welcher sich quadratisch oder kubisch ändert mit einem Wechsel von ein- zu zwei-, resp. dreiwertigen Ionen. Die Beziehung kann daher dargestellt werden durch den Ausdruck:

$$K = n\alpha\,(u + v)\,A^x,$$

worin $x$ positiv ist und schnell zunimmt mit einer Zunnahme der Wertigkeit des Ions, dessen Ladung von entgegengesetztem Zeichen wie diejenige der Teilchen ist.

Ich möchte diese Beziehungen durch die Annahme deuten, dass in dem ersteren Falle die Säure oder das Alkali die Potentialdifferenz an der Oberfläche der Teilchen durch Veränderung des Charakters der Flüssigkeit und auf diese Weise die Stabilität des Hydrosols ändert; im letzteren wirken die aktiven Ionen des Salzes direkt auf die festen Teilchen oder vielleicht auf die Ladung, welche diese tragen, und spielen auf diese Weise eine Rolle, welche im allgemeinen der Wirkung der Ionen ähnlich ist, wenn diese Keime für die Kondensation von Dampf bilden. Picton und Linder[1]) haben gezeigt, dass die aktiven Ionen eingeschlossen werden und einen Teil des Koagulums bilden.

Die erstere Beziehung kann zweckmässig den Folgerungen von Brühl an die Seite gestellt werden, dass die von einer Flüssigkeit auf die darin gelöste Substanz ausgeübte Wirkung durch den chemischen Charakter der ersteren wie auch der letzteren bestimmt ist. Er hat gezeigt, dass die Molekularrefraktion, die Dielektrizitätskonstante, das Dissociations-, resp. Tautomerisationsvermögen des Lösungsmittels in Bezug auf den gelösten Stoff durch die ungesättigten Valenzen oder, mit anderen Worten, durch die Residualenergie seiner Molekeln bestimmt werden.

Die Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf ein Hydrosol, dessen Teilchen das entgegengesetzte elektrische Zeichen haben, scheint sich aus diesen zwei Einflüssen zusammenzusetzen. Die Säure oder das Alkali kann sich wie ein Salz verhalten und die charakteristische Beziehung zwischen $K$ und der Wertigkeit des entgegengesetzt geladenen Ions aufweisen. Ein Beispiel ist durch die Einwirkung von verschiedenen Säuren auf Ferrihydroxyd gegeben; andererseits kann die Säure oder das Alkali die Stabilität des Hydrosols erhöhen durch Vergrösserung der Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und den festen Teilchen. Dies tritt deutlich hervor durch die vermehrte Stabilität, welche dem Hydrosol von Mastix durch Hinzufügung von einwertigen Alkalien erteilt wird. Bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd auf dieses Hydrosol übertrifft die fällende Wirkung des Metallions den von dem Reagens infolge seiner Alkalinität ausgeübten Einfluss, und das Ergebnis ist, dass die koagulierende Konzentration für $K$ einen Wert ergiebt, welcher kleiner ist als der von Salzen zweiwertiger Metalle, und die spezifische Leitfähigkeit ist von derselben Ordnung wie diejenige der

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

koagulierenden Konzentration von Salzen einwertiger Metalle. Diesen Vermutungen müssen jedoch die anomalen Beziehungen der verschiedenen Alkalien zum Hydrosol des Goldes gegenübergestellt werden.

Einwirkung eines Salzes bei Gegenwart verschiedener Mengen Säure oder Alkali. Diese wurde nur an einem Salze, Kaliumsulfat, in Bezug auf die kolloidale Lösung des Goldes untersucht. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Temperatur 16°.

| | Konzentration eines g-Mols in ccm | Die zur Hervorbringung der Blaufärbung nötige Salzkonzentration 1 g-Mol $K_2SO_4$ in ccm |
|---|---|---|
| Essigsäure | 1087 | 0 |
| | 16000 | 324000 |
| | 66000 | 64000 |
| | 330000 | 50000 |
| | (neutral)[1] | 28500 |
| Ammoniak | 113333 | 10000 |
| | 22666 | 9000 |
| | 4900 | 20000 |
| | 2450 | 24000 |
| | 980 | 20000 |
| | 200 | Grosse Mengen Salz sind nötig. |
| | 100 | Die zwischen 16 und 100° gesättigten Lösungen wirken nicht. |

Die Ergebnisse werden durch die Kurve dargestellt. Ammoniak allein bewirkt nicht Vereinigung der Teilchen des Goldes. Bis zu einem gewissen Grade vermindert es jedoch die Stabilität des Systems.

Die Ergebnisse können in der folgenden Weise zusammengefasst werden: Die inversiblen Hydrosole, welche untersucht worden sind, sind Systeme, welche aus festen Teilchen bestehen, welche in eine Lösung dieser Teilchen in Wasser eingebettet sind.

Die Stabilität ist an die Verschiedenheit des Kontaktpotentials geknüpft, welche zwischen der festen und flüssigen Phase besteht, und welche um jedes feste Teilchen eine elektrische Doppelschicht bildet. Derartige Doppelschichten, welche an der Oberfläche irgend welcher in einer Flüssigkeit befindlichen Teilchen bestehen, würden sich jeder Bewegung der Teilchen durch die Flüssigkeit widersetzen, weil nach Dorns[2]) Versuchen elektrische Arbeit bei der Ortsveränderung der Teil-

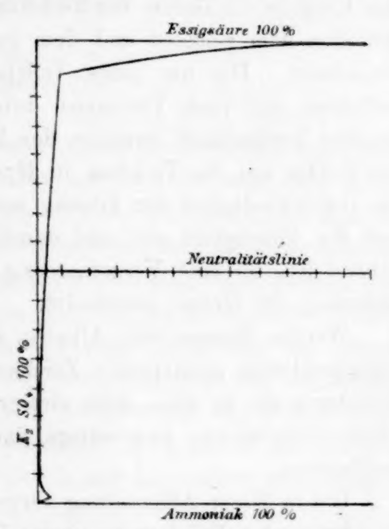
---

[1]) Abgesehen von schwach saurer Reaktion, welche wahrscheinlich auf eine Spur Phosphorsäure zurückzuführen ist.

[2]) Wied. Ann. **10**, 70 (1880).

chen geleistet werden muss. Der Einfluss würde einer Erhöhung der Zähigkeit entsprechen [1]).

Die Stabilität kann durch Veränderung der Potentialdifferenz zerstört werden. Freie Säure, welche zu einem Hydrosol gegeben wird, in welchem die Teilchen elektronegativ gegenüber Wasser sind, wird den verhältnismässigen Potentialunterschied des Wassers vermindern. In diesem Falle wirkt das Reagens direkt auf das Wasser, und das Koagulationsvermögen der Masseneinheit der Substanz ändert sich direkt mit seiner chemischen Aktivität beim Auflösen. Dieselbe Beziehung scheint stattzufinden, wenn freies Alkali zu einem Hydrosol gesetzt wird, in welchem die Teilchen elektropositiv sind.




Einwirkung von Kaliumsulfat bei Gegenwart verschiedener Mengen Essigsäure oder Ammoniak auf das Hydrosol des Goldes. Die Abscissen geben das Volum des Wassers an, in dem 1 g-Mol des Salzes gelöst ist. Die positiven Ordinaten sind die reziproken Werte der Volume, welche 1 g-Mol der Säure und die negativen Ordinaten die reziproken Volume, welche 1 g-Mol des Alkalis enthalten. Jeder Teilstrich entspricht 50000 ccm.

Die Stabilität kann auch durch Induktion zerstört werden, da die aktiven Agenzien freie, mit einer statischen Ladung behaftete Ionen sind [2]). In diesem Falle kann die Wirkung auf die Teilchen oder vielmehr auf die dieselben umgebende elektrische Schicht zurückgeführt werden, und die aktiven Ionen sind solche, deren elektrische Ladung entgegengesetztes Zeichen hat, wie die Ladung auf der Oberfläche der Teilchen. In diesem Falle gehen die Änderungen des Koagulationsvermögens nicht direkt mit denjenigen der chemischen Aktivität proportional. Es nimmt ausserordentlich schnell mit der Zunahme der Wertigkeit des aktiven Ions zu, so dass die Beziehung:

$$J' : J'' : J''' = n : n^2 : n^3$$

angenähert zutrifft.

Picton und Linder haben gezeigt, dass, wenn die Konzentration des Salzes nicht hinreichend ist, um das System vollständig zu zer-

---

[1]) Die Deutungsweise der Ergebnisse verdanke ich Prof. J. J. Thomson und thue gern seiner Güte Erwähnung, diesen und verwandte Punkte mit mir besprochen zu haben.

[2]) Whetham, l. c.

stören, das Salz doch nicht ganz wirkungslos bleibt. Eine neue Gleichgewichtslage zwischen der festen und flüssigen Phase wird durch Vergrösserung der Teilchen und dementsprechend Verminderung des Betrages und der Krümmung der Berührungsfläche erreicht. Die Thatsache ist von Wichtigkeit, weil sie uns vor die Möglichkeit stellt, dass das Reagens die Grösse der Teilchen durch Änderung des Gleichgewichts zwischen dem gelösten und dem suspendierten Teile des festen Stoffes beeinflusst. Die um jedes Teilchen gebildeten elektrischen Doppelschichten sind nach Thomson durch ein Gebiet „unvollständiger chemischer Verbindung“ zwischen den Komponenten getrennt[1]). Die Stärke des Feldes um die Teilchen in Hydrosolen wird deshalb ein Mass für die Geschwindigkeit der Lösung und Trennung zwischen den Teilchen und der Flüssigkeit sein und damit der Faktor, welcher dafür massgebend ist, ob eine Vergrösserung, Verkleinerung, oder ob keine Veränderung der Grösse stattfindet.

Werden Säuren oder Alkalien zu Hydrosolen mit Teilchen von entgegengesetztem elektrischen Zeichen gegeben, so scheint die einfachste Beziehung die zu sein, dass einwertige Säuren oder Alkalien die Stabilität vergrössern, zweiwertige Säuren oder Basen dagegen dieselbe verkleinern.

Die in dieser Abhandlung vertretene Ansicht schliesst die Annahme ein, dass jedes Teilchen in einem Hydrosol von einem Gebiet umgeben ist, in welchem die Komponenten in einem Zustande chemischer Instabilität sind. Nach Rayleigh[2]) ist eine derartige Schicht von endlicher Dicke, und zwar von hinreichender Stärke, um mehrere Molekeln zu enthalten. Demgemäss haben wir in diesen Hydrosolen zwei Phasen, welche durch eine Schicht von ausserordentlich grosser Ausdehnung getrennt sind, welche erhebliche chemische Energie besitzt. Dies führt, wie mir scheint, zu einer Erklärung der bei Hydrosolen so deutlich hervortretenden katalytischen Erscheinungen.

---

[1]) „Discharge of Electricity through Gases.“ Scribner 24 (1898).

[2]) Thomson, loc. cit. 26. Rayleigh, Phil. Mag. 33, 468 (1892).

# Die Änderung der Löslichkeit durch Salze.

Von

V. Rothmund.

Wenn man der gesättigten Lösung irgend eines Stoffes eine nicht zu grosse Menge eines zweiten Stoffes zusetzt, der sich dem ersten gegenüber chemisch indifferent verhält, so sollte man erwarten, dass dadurch keine Änderung in der Konzentration eintritt; es sollte also die Löslichkeit durch den Zusatz nicht geändert werden, vorausgesetzt, dass die Konzentrationen die Grenzen nicht übersteigen, innerhalb deren man die Gesetze verdünnter Lösungen anzuwenden berechtigt ist. Dieser zuerst von Nernst[1]) ausgesprochene Satz lässt sich am einfachsten durch Übertragung des entsprechenden Gasgesetzes, des Daltonschen Gesetzes, auf verdünnte Lösungen ableiten. Auf Grund der Formeln von Planck lässt sich, wie von Jahn[2]) gezeigt worden ist, ebenfalls ein Beweis des Satzes geben.

Schon lange ist eine Anzahl von Fällen bekannt, die dem erwähnten Satz widersprechen. Dazu gehört die Änderung, welche die Löslichkeit eines Salzes durch den Zusatz eines zweiten Salzes erfährt. Durch die Arbeiten von Nernst[3]) und Noyes[4]) sind diese Erscheinungen auf Änderungen des Dissociationsgrades des ersten Salzes zurückgeführt und dadurch ist gezeigt worden, dass es sich hier nur um scheinbare Widersprüche handelt.

Ungleich schwieriger zu deuten ist eine andere Klasse von Änderungen der Löslichkeit, nämlich die Verminderung, welche die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in Wasser durch den Zusatz eines Salzes erfährt. Eine derartige Abweichung von dem theoretisch zu erwartenden Verhalten ist viel allgemeiner und viel bedeutender, als man gewöhnlich anzunehmen scheint. Es ist klar, dass ein näheres Studium dieser Erscheinung, die ein Fundamentalproblem der Lösungstheorie betrifft, von grossem Interesse ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 374 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. 24, 115 (1897).
[3]) Diese Zeitschr. 4, 372 (1889). [4]) Diese Zeitschr. 6, 241 (1890).

Jedem, der einmal in einem organischen Laboratorium gearbeitet hat, ist die Thatsache geläufig, dass man eine in Wasser gelöste Flüssigkeit „aussalzen", d. h. durch Zusatz von Salzen abscheiden kann, dass also eine Flüssigkeit in Salzlösungen schwerer löslich ist als in Wasser. Diese Entdeckung geht sehr weit zurück: Von Raymundus Lullus ist schon gelehrt und später von Basilius Valentinus ausführlich beschrieben worden[1]), wie man durch Zusatz von Kaliumkarbonat zu wässerigem Alkohol starken Alkohol herstellen kann. Die Erfahrung hat dann gezeigt, dass diese Erscheinung ganz allgemein ist, und dass durchaus keine grossen Salzmengen erforderlich sind, um eine merkliche Verminderung der Löslichkeit hervorzurufen. Dieses merkwürdige Verhalten hat bis in die allerjüngste Zeit sehr wenig Beachtung von physikalisch-chemischer Seite gefunden. Man konnte versuchen, dasselbe durch die Annahme zu erklären, dass es sich hier um so grosse Konzentrationen handelt, dass eine Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes nicht mehr zu erwarten war, oder man konnte auch die Erklärung in dem von Nernst[2]) aufgestellten Satze der Löslichkeitserniedrigung suchen: wenn sich etwas von dem Salz in der sich abscheidenden Flüssigkeit löst, so muss nach diesem Satz die Löslichkeit derselben abnehmen. Solange die Erscheinung nur nach ihrer qualitativen Seite bekannt war, schien die Möglichkeit einer derartigen Deutung nicht ausgeschlossen; aber sehr auffallend musste es doch erscheinen, dass die Löslichkeitsverminderung so gross ist, dass sie bei den verschiedensten Substanzen mit vollkommener Regelmässigkeit eintritt, und endlich, dass nur Salze diese Wirkung zeigen.

Dass die angeführten Annahmen nicht genügen, und dass es sich um thatsächliche, zum Teil recht bedeutende Abweichungen vom Daltonschen Gesetz für Lösungen handelt, ist durch einige systematische Messungen dieser Löslichkeitsänderungen nachgewiesen worden. Von diesen Untersuchungen beziehen sich alle bis auf eine auf Gase, deren Verhalten in dieser Hinsicht also relativ am besten bekannt ist.

J. Setschenow[3]) hat mit grosser Gründlichkeit die Frage untersucht, wie sich die Absorption des Kohlendioxyds in einer Salzlösung zu derjenigen in Wasser verhält.

Es ist ihm gelungen, den chemischen Einfluss, der bei den Salzen

---

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie **4**, 275.

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 16 (1890).

[3]) Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg (7) **22**, Nr. 6 (1875); **34**, Nr. 3 (1886); **35**, Nr. 7 (1887). — Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889). — Ann. de chimie et de physique (6) **25**, 226 (1892).

schwacher Säuren durch die teilweise Verdrängung derselben durch die Kohlensäure eintritt, zu trennen von der „physikalischen“ Änderung der Absorption, wie sie auch bei den Salzen der stärksten Säuren auftritt. In letzterem Fall, wo keine chemische Reaktion stattfindet, folgt die Absorption dem Henryschen Gesetz, im ersteren nicht.

Man hat den Schlüssen Setschenows manchmal ein gewisses Misstrauen entgegengebracht und geglaubt, dass es sich beim Kohlendioxyd doch nicht um eine ganz reine Erscheinung handele, da dasselbe nicht chemisch indifferent sei; wie mir scheint, ganz mit Unrecht. Die Kohlensäure ist eine so schwache Säure, dass ihre Wirkung den Salzen der Salpeter- oder Schwefelsäure gegenüber vollkommen verschwindet, wie sich aus der Grösse ihrer Dissociationskonstante[1] ($k = 3{\cdot}22 \times 10^{-7}$) berechnen lässt. Ferner ist die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes ein nicht anzuzweifelndes Kriterium für das Ausbleiben einer chemischen Reaktion. Und endlich haben die Resultate Setschenows eine indirekte nachträgliche Bestätigung dadurch erhalten, dass bei anderen chemisch neutralen Gasen vollkommen analoge Verhältnisse beobachtet wurden.

Die Absorption von Stickstoffoxydul in Wasser und in Salzlösungen ist von Gordon[2]) und Roth[3]), diejenige von Wasserstoff von Steiner[4]) untersucht worden. Auch hier hat sich ergeben, dass durch die Auflösung eines Salzes der Absorptionskoëffizient recht bedeutend herabgedrückt wird, und dass diese Verminderung für die verschiedenen Gase von gleicher Grössenordnung ist. Im allgemeinen waren die angewandten Salzlösungen ziemlich konzentriert, doch sind namentlich von Roth auch verdünnte Lösungen mit dem gleichen Ergebnis untersucht worden, und es ist dadurch nachgewiesen, dass es sich nicht um eine Erscheinung handelt, die bei genügender Verdünnung verschwindet. — Interessant sind noch ältere Versuche von Raoult[5]) mit Ammoniak, welche zeigen, dass dieses so leicht lösliche Gas sich den schwerer löslichen ganz analog verhält.

Vor kurzem ist dann durch H. Euler[6]) eine Flüssigkeit, nämlich Äthylacetat, in Bezug auf ihre Löslichkeit in Salzlösungen untersucht worden. Besonders wichtig ist der von ihm geführte Nachweis, dass die hier auftretende Löslichkeitsverminderung mit der bei Gasen beobachteten vollkommen parallel geht; es ist nicht nur die Grössen-

[1]) Diese Zeitschr. 23, 159 (1897). [2]) Diese Zeitschr. 18, 1 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. 24, 114 (1897). [4]) Wied. Ann. 52, 275 (1894).
[5]) Ann. de chimie et de physique (5) 1, 262 (1874).
[6]) Diese Zeitschr. 31, 360 (1899).

ordnung die gleiche, sondern auch die Reihenfolge der einzelnen Salze in Bezug auf die Stärke der Einwirkung. Die Ursache der Erscheinung sieht Euler in der durch den Salzzusatz bewirkten Erhöhung des inneren Druckes.

Einen indirekten Beweis dafür, dass bei schwer löslichen Salzen eine ähnliche Änderung der Löslichkeit durch Salzzusatz vorkommt, hat vor kurzem Arrhenius[1]) gebracht, indem er zeigte, dass die Löslichkeitsverminderung, welche ein schwer lösliches Salz durch den Zusatz eines gleichionigen Salzes erfährt, nicht allein durch die Änderung des Dissociationszustandes erklärt werden kann, sondern dass man im Gegensatz zu der früher allgemein verbreiteten Annahme dem Neutralsalze auch eine vermindernde Wirkung auf die Löslichkeit des nicht dissociierten Anteils zuschreiben muss.

Bei festen Körpern wird man die übersichtlichsten Verhältnisse zu erwarten haben. Denn die zweite Phase, der feste Körper, kann durch den Salzzusatz nicht geändert werden, und es sind somit hier die Störungen ausgeschlossen, die bei Flüssigkeiten durch die Auflösung des Salzes eintreten können. Wenn es sich bei der Löslichkeitsverminderung um eine allgemeine Erscheinung handelt und nicht um eine spezielle Reaktion der angewandten Stoffe miteinander, so musste sich die Erscheinung bei jeder beliebigen chemisch indifferenten Substanz zeigen.

Einen für derartige Untersuchungen geeigneten Stoff habe ich im Phenylthiokarbamid gefunden. Es ist chemisch indifferent; es ist in Wasser so schwer löslich, dass die eventuell in konzentrierten Lösungen eintretenden Störungen ausgeschlossen sind, und endlich ist es durch Titration bequem und genau zu bestimmen. Ein Nachteil ist der hohe Temperaturkoëffizient seiner Löslichkeit (etwa 4 % für 1°).

Zur quantitativen Bestimmung des Phenylthiokarbamids habe ich die Entschwefelung desselben durch ammoniakalische Silbernitratlösung benutzt. Durch letztere wird Schwefelsilber gefällt, und aus dem Phenylthiokarbamid entsteht Phenylcyanamid. Verwendet man eine Silberlösung von bekanntem Gehalt im Überschuss, so kann man nach dem Ansäuern und Filtrieren das Silber nach Volhard titrieren und so die Menge des vorhanden gewesenen Phenylthiokarbamids berechnen. Es ist notwendig, einen ziemlich grossen Überschuss von Salpetersäure anzuwenden. Ich habe folgende Versuchsbedingungen am geeignetsten gefunden: Die Lösung wird mit 5 ccm 10%iger Ammoniaklösung und

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 197 (1899).

20 (bez. 10) ccm der Silberlösung versetzt, gut geschüttelt, 20 Minuten stehen gelassen, 10 ccm 25 $^0/_0$iger Salpetersäure zugegeben, das Schwefelsilber abfiltriert und im Filtrat das Silber nach Volhard bestimmt. Die verwendete Silberlösung war $^1/_{25}$-normal. Sie war durch Abwägen von reinstem getrockneten Silbernitrat hergestellt und ihr Titer durch Chlorkalium kontrolliert. Die Rhodanammoniumlösung war ungefähr $^1/_{50}$ normal.

Zum Beweis der Genauigkeit des Verfahrens dienen die folgenden Analysendaten:

| Abgewogen | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·01669 | 0·01664 | 0·01676 | | |
| 0·04173 | 0·04186 | 0·04180 | 0·04165 | 0·04162 |

Ich habe verschiedene Präparate angewendet: ein von Kahlbaum, ein von Merck bezogenes und ein von mir dargestelltes und viermal umkrystallisiertes. Alle drei hatten gleichen Schmelzpunkt (154°) und gleiche Löslichkeit.

Die Löslichkeitsbestimmungen habe ich mit dem von Noyes[1]) beschriebenen Apparate ausgeführt. An einer durch eine Wasserturbine in dauernde Rotation versetzten Axe waren die acht Flaschen mit den Lösungen befestigt. Dieselben fassten je 200 ccm Wasser oder Lösung, dazu wurde etwa 1 g des fein gepulverten Phenylthiokarbamids gegeben, von dem 0·2—0·4 g in Lösung gingen, so dass immer ein genügender Überschuss vorhanden war. Das Ganze befand sich in einem Thermostaten. Nachdem die Flaschen mindestens 16 Stunden in Bewegung gehalten worden waren, liess ich sie etwa eine Stunde im Thermostaten stehen, nahm dann mit einer Pipette, vor deren Mündung ein mit Glaswolle vollgestopftes Glasröhrchen angebracht war, 20 ccm heraus und bestimmte die darin enthaltene Menge Phenylthiokarbamid in der beschriebenen Weise. Dann wurde die Rotation im Thermostaten noch sieben Stunden fortgesetzt, hierauf eine zweite Titration vorgenommen und nur, wenn diese mit der ersten auf 1 $^0/_0$ übereinstimmte, der Versuch beendet. Im anderen Falle wurde das Verfahren wiederholt, bis zwei im Abstand von mindestens sieben Stunden voneinander ausgeführte Bestimmungen ein übereinstimmendes Resultat ergaben. Die mitgeteilten Daten sind also immer das Mittel aus zwei Versuchen. Die zunächst erwähnten Bestimmungen sind sämtlich bei 20° ausgeführt. Die Salzlösungen enthielten 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ Grammäquivalente im Liter.

Die Resultate meiner Versuche sind in den Kurven und Tabellen ge-

[1]) Diese Zeitschr. 9, 606 (1892).

geben. Die Zahlen für die Löslichkeit bedeuten die in einem Liter enthaltenen Millimole Phenylthiokarbamid.

Löslichkeit des Phenylthiokarbamids in Wasser bei 20°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 13·94 | 13·93 | 13·93 | 13·94 | 13·97 | 13·94 |

Mittel: 13·94

Löslichkeit des Phenylthiokarbamids in *n*-äquivalent-normalen Salzlösungen bei 20°.

| | $n = 1$ | $n = ^1/_2$ | $n = ^1/_4$ | $n = ^1/_8$ |
|---|---|---|---|---|
| $^1/_2 K_2SO_4$ | 8·73 | 11·11 | 12·49 | 13·25 |
| $^1/_2 Na_2SO_4$ | 8·30 | 10·85 | 12·35 | 13·19 |
| $^1/_2 (NH_4)_2SO_4$ | 9·98 | 11·78 | 12·84 | 13·51 |
| $^1/_2 MgSO_4$ | 9·43 | 11·54 | 12·78 | 13·40 |
| $^1/_2 Na_2CO_3$ | 8·58 | 11·05 | 12·52 | 13·29 |
| $KNO_3$ | 12·82 | 13·52 | 13·85 | 13·89 |
| $NaNO_3$ | 12·57 | 13·32 | 13·77 | 13·94 |
| $NH_4NO_3$ | 14·91 | 14·53 | 14·40 | 14·17 |
| $LiNO_3$ | 13·73 | 13·93 | 13·96 | 13·96 |
| $^1/_2 Ba(NO_3)_2$ | — | 13·90 | 13·98 | 13·98 |
| $KC_2H_3O_2$ | 10·74 | 12·14 | 12·95 | 13·40 |

In der folgenden Tabelle ist die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, d. h. der Ausdruck $\frac{1}{n}\frac{l_0 - l}{l_0}$ angegeben ($l_0$ Löslichkeit in Wasser, $l$ Löslichkeit in der Salzlösung, $n$ Konzentration der letzteren in Grammäquivalenten im Liter):

| | $n = 1$ | $n = ^1/_2$ | $n = ^1/_4$ | $n = ^1/_8$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| $^1/_2 K_2SO_4$ | 0·37 | 0·41 | 0·42 | 0·40 | 0·39 |
| $^1/_2 Na_2SO_4$ | 0·41 | 0·44 | 0·46 | 0·43 | 0·42 |
| $^1/_2 (NH_4)_2SO_4$ | 0·28 | 0·31 | 0·32 | 0·25 | 0·30 |
| $^1/_2 MgSO_4$ | 0·32 | 0·34 | 0·33 | 0·31 | 0·32 |
| $^1/_2 Na_2CO_3$ | 0·38 | 0·42 | 0·41 | 0·37 | 0·40 |
| $KNO_3$ | 0·08 | 0·06 | 0·03 | 0·03 | |
| $NaNO_3$ | 0·10 | 0·09 | 0·10 | 0·00 | |
| $NH_4NO_3$ | — 0·07 | — 0·08 | — 0·13 | — 0·13 | |
| $LiNO_3$ | 0·01 | 0·00 | 0·00 | 0·00 | |
| $^1/_2 Ba(NO_3)_2$ | — | 0·01 | — 0·02 | — 0·04 | |
| $KC_2H_3O_2$ | 0·23 | 0·26 | 0·28 | 0·31 | 0·25 |

Das Gesetz, nach dem die Löslichkeitsänderung von der Konzentration abhängt, lässt sich aus den Versuchen nicht mit Sicherheit ableiten. Denn einerseits wird bei kleinen Konzentrationen die Löslichkeitsverminderung als Differenz von zwei wenig verschiedenen Grössen mit sehr geringer Genauigkeit bekannt sein, andererseits kommt bei zu konzentrierten Lösungen das einfache nur bei grösseren Verdünnungen zu erwartende Verhalten nicht mehr zum Vorschein. Deshalb habe ich stärkere als normale Lösungen nicht untersucht. Von vornherein ist

nicht zu erwarten, dass sich der Zusammenhang zwischen der Löslichkeitserniedrigung und der Konzentration durch ein sehr einfaches Gesetz darstellen lässt, da der Dissociationsgrad einer Neutralsalzlösung in ziemlich komplizierter Weise von der Verdünnung abhängt.

Die Löslichkeitskurven für die Salze, welche stark auf die Löslichkeit wirken, die Sulfate, das Natriumkarbonat und das Kaliumacetat sind schwach konvex gegen die Abscissenaxe, doch nähern sie sich so sehr einer Geraden, dass man hier mit ziemlich guter Annäherung die Löslichkeitsverminderung als proportional der Konzentration ansehen darf. Dementsprechend sind bei diesen Salzen die Werte der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung, wie sie die Tabelle auf voriger Seite angiebt, nur wenig mit der Konzentration veränderlich. Ich habe es daher auch für erlaubt gehalten, einen Mittelwert daraus zu berechnen. Da die relative Genauigkeit der einzelnen Werte um so grösser ist, je grösser die Löslichkeitserniedrigung selbst, je grösser also die Konzentration der Lösung ist, müssen die einzelnen Werte bei der Bildung des Mittelwertes mit einem verschieden der Konzentration proportionalen Gewicht in Rechnung gebracht werden. In dieser Weise sind die Mittelwerte der Tabelle berechnet.

Im Gegensatz dazu sind die Kurven der Salze mit geringem Einfluss, nämlich der Nitrate, konkav gegen die Abscissenaxe und im allgemeinen stärker gekrümmt, wie auch aus der Zunahme der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Konzentration hervorgeht. Hier hat dann die Bildung eines Mittelwertes keinen Zweck mehr.

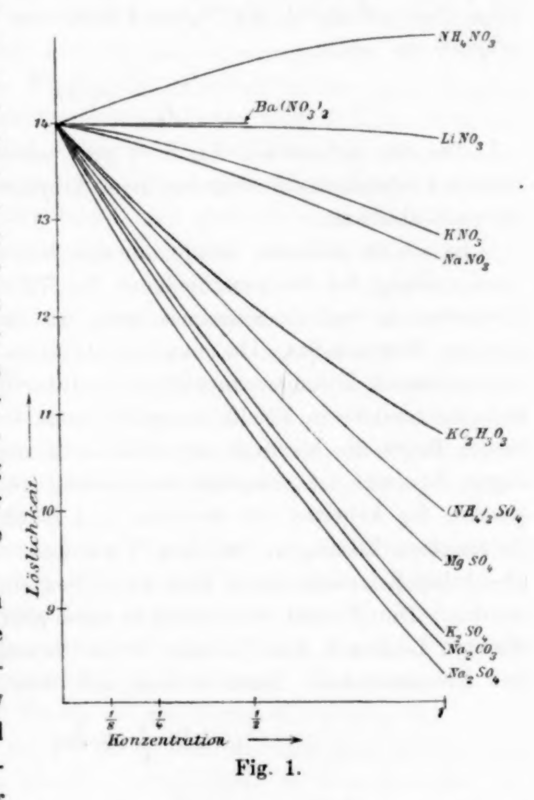


Fig. 1.

Die Arbeiten über die Löslichkeitsänderung bei Gasen und beim Äthylacetat führen zu verschiedenen Formeln für die Abhängigkeit derselben von der Konzentration.

Setschenow[1]) giebt eine Exponentialformel an, welche in der hier angewandten Bezeichnung lautet:

$$l = l_0 e^{-kn}.$$

Im Gebiet hoher Konzentrationen stimmt sie gut mit den Beobachtungen, bei höheren Verdünnungen sind die beobachteten Absorptionskoëffizienten grösser als die berechneten.

Steiner[2]) findet, dass sich seine Resultate mit einer gewissen Annäherung der gleichen Formel fügen.

Gordon[3]) und Roth[4]) finden, dass die Löslichkeitserniedrigung beim Stickstoffoxydul der $^2/_3$ten Potenz der Konzentration des Salzes proportional ist:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = kn^{2/3}.$$

Aus der Arbeit von Euler[5]) geht hervor, dass die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung beim Äthylacetat mit der Konzentration schwach abnimmt.

Es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass die Löslichkeitsverminderung für die verschiedenen Substanzen, die in ihrem übrigen Verhalten so viel Gemeinsames zeigt, so abweichenden Verdünnungsgesetzen folgen sollte. Die einzelnen Arbeiten sind mit sehr verschieden konzentrierten Lösungen ausgeführt, und darauf scheint die Verschiedenheit der gefundenen Verdünnungsgesetze zu beruhen. Setschenow hat in der Regel die höchsten erreichbaren Konzentrationen mit hereingezogen; Steiner ist ebenfalls von nahezu gesättigten Lösungen ausgegangen, die Arbeiten von Gordon und Roth beziehen sich auf etwas verdünntere Lösungen; bei den Versuchen von Euler und mir sind absichtlich Konzentrationen über zwei-, bez. einfachnormal ausgeschlossen worden. Die Formel von Setschenow geht übrigens bei stark verdünnten Lösungen über in eine lineare Beziehung zwischen Löslichkeit und Konzentration. Denn es folgt aus derselben:

$$\lg \frac{l_0}{l} = kn;$$

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) l. c.
[4]) l. c.
[5]) l. c.

und wenn $l_0 - l$ sehr klein ist:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = kn.$$

Bei verdünnten Lösungen kann man also mit ziemlicher Annäherung die Löslichkeitsverminderung proportional der Konzentration der Salzlösung setzen.

Die einzelnen Salze wirken, wie ein Blick auf die Tabelle auf S. 406 zeigt, in sehr verschiedenem Grade auf die Löslichkeit. Am stärksten wirken die Sulfate und Natriumkarbonat, dagegen ist die Einwirkung der Nitrate eine ziemlich schwache. Beim Lithium- und Baryumnitrat ist eine Änderung der Löslichkeit überhaupt nicht zu bemerken, in Ammoniumnitratlösung ist sogar das Phenylthiokarbamid nicht unbeträchtlich leichter löslich als in Wasser. Da ein derartiges Verhalten höchst unerwartet war, war ich anfangs geneigt, die Ursache davon in einer sekundären Erscheinung, nämlich in der hydrolytischen Spaltung des Salzes zu suchen. Man könnte sich denken, dass das Phenylthiokarbamid merklich basische Eigenschaften besitzt und demnach die aus dem Ammoniumnitrat hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure mit demselben ein Salz bildet, und dadurch seine Löslichkeit erhöht wird. Diese Vermutung hat sich aber als unrichtig erwiesen. Denn Salpetersäure vermehrt nur sehr schwach die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids. Ich habe gefunden, dass dessen Löslichkeit in $^1/_{50}$-norm. Salpetersäure gar nicht, in $^1/_2$-norm. Säure nur etwa um $8\%$ höher ist als in reinem Wasser. Ungefähr um ebensoviel ist die Löslichkeit in normaler Ammoniumnitratlösung erhöht. Die Erhöhung ist also eine Wirkung des Salzes und nicht der hydrolytisch abgespaltenen Säure, die doch nur in sehr viel geringerer Konzentration als halbnormal vorhanden sein könnte.

Den wesentlichsten Einfluss auf die Änderung der Löslichkeit hat das Anion des Salzes; der Einfluss des Kations tritt dagegen mehr zurück. Wenn man die Sulfate der Alkalimetalle nach der Stärke ihrer Einwirkung anordnet, so kommt man auf die Reihe $Na$, $K$, $NH_4$; auf die gleiche Reihe kommt man bei Alkalinitraten. Es deutet dies auf ein additives Verhalten in Bezug auf die Ionen des Salzes hin.

Wenn die Änderung der Löslichkeit durch Salzzusatz bei den verschiedenen Substanzen die gleiche Ursache hat, so muss bei allen die gleiche Reihenfolge für die Stärke der Einwirkung der einzelnen Salze bestehen. Es ist dies in der That der Fall, wie Euler[1]) für Wasser-

[1]) l. c.

stoff, Stickstoffoxydul und Äthylacetat gezeigt hat. Wenn wir noch die Beobachtungen von Setschenow mit Kohlendioxyd und die Resultate meiner Versuche mit Phenylthiokarbamid hinzunehmen, so haben wir ein umfassenderes Material zur Prüfung dieses Satzes. Setschenow[1]) fasst die Resultate seiner Arbeit in Bezug auf die Wirkung verschiedener Salze mit folgenden Worten zusammen: „Bei gleicher Base absorbieren die Kohlensäure die Sulfate am schwächsten, hierauf folgen die Chloride, und die letzte Stelle nehmen die Nitrate ein. Bei gleicher Säure absorbieren die Kohlensäure die Salze des Natriums am schwächsten, hierauf folgen diejenigen des Kaliums, und die letzte Stelle nehmen die Ammoniumsalze ein.“

Wörtlich dasselbe gilt für die Löslichkeitsänderung beim Phenylthiokarbamid und den anderen untersuchten Substanzen.

Das Zahlenmaterial ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen sind die relative Löslichkeitserniedrigung in der äquivalent normalen Salzlösung. Die Daten für $H_2$, $N_2O$ und Äthylacetat sind der Tabelle von Euler entnommen oder interpoliert aus den Versuchen von Steiner. Die Zahlen für das Kohlendioxyd sind durch zum Teil etwas unsichere Interpolationen aus den Versuchen von Setschenow berechnet.

Relative Löslichkeitserniedrigungen:

| | Wasserstoff | Stickstoffoxydul | Kohlendioxyd | Äthylacetat | Phenylthiokarbamid |
|---|---|---|---|---|---|
| | 15° | 15° | 15·2° | 28° | 20° |
| $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ | 0·27 | 0·30 | 0·32 | 0·43 | 0·41 |
| $\frac{1}{2} Na_2CO_3$ | 0·29 | — | — | — | 0·38 |
| $\frac{1}{2} ZnSO_4$ | 0·23 | — | 0·30 | 0·39 | — |
| $\frac{1}{2} MgSO_4$ | 0·23 | 0·29 | 0·30 | 0·39 | 0·32 |
| $NaCl$ | 0·21 | 0·24 | 0·21 | 0·34 | — |
| $\frac{1}{2} CaCl_2$ | 0·21 | 0·23 | — | — | — |
| $KCl$ | 0·20 | 0·22 | — | — | — |
| $LiCl$ | 0·16 | 0·21 | 0·17 | — | — |
| $NaNO_3$ | 0·20 | — | 0·10 | — | 0·10 |
| $KNO_3$ | 0·19 | — | 0·09 | 0·12 | 0·08 |
| $NH_4NO_3$ | — | — | 0·03 | — | —0·07 |

Man sieht aus der Tabelle, dass die Reihenfolge der Salze für die verschiedenen Substanzen die gleiche ist. Auf die kleinen Abweichungen z. B. beim $LiCl$ wird man bei der Unsicherheit der Interpolation kein zu grosses Gewicht legen dürfen. Auch der Grössenordnung nach sind die Zahlen für die einzelnen Substanzen nicht voneinander verschieden. — Die von Euler ausgesprochene Vermutung, dass die Löslichkeits-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 117 (1889).

änderung um so grösser ist, je grösser die Löslichkeit selbst ist, bestätigt sich dagegen nicht. Denn während das Phenylthiokarbamid die am schwersten lösliche der untersuchten Substanzen ist, nimmt es in Bezug auf die Grösse der Erniedrigung die zweite Stelle ein.

Für das Verständnis der Erscheinung schien mir eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf dieselbe von Wichtigkeit zu sein. Ich habe daher die Löslichkeitsänderung durch Kaliumsulfat bei den Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30°, 40° in der angegebenen Weise untersucht und habe dabei ein überraschend einfaches Gesetz gefunden. In der ersten der folgenden Tabellen sind die Löslichkeiten, in der zweiten die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen angegeben. Bei der Bildung des Mittels aus letzteren bin ich wieder in der auf S. 407 angegebenen Weise verfahren.

Löslichkeit:

| Temperatur | $n = 1$ | $n = {}^1/_2$ | $n = {}^1/_4$ | $n = {}^1/_8$ | Wasser |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | — | 5·33 | 5·93 | 6·29 | 6·58 |
| 10 | 6·05 | 7·74 | 8·62 | 9·19 | 9·59 |
| 20 | 8·73 | 11·11 | 12·49 | 13·25 | 13·94 |
| 30 | 12·70 | 16·21 | 18·26 | 19·33 | 20·36 |
| 40 | 18·27 | 23·64 | 26·79 | 28·65 | 30·01 |

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

| Temperatur | $n = 1$ | $n = {}^1/_2$ | $n = {}^1/_4$ | $n = {}^1/_8$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | — | 0·38 | 0·40 | 0·35 | 0·38 |
| 10 | 0·37 | 0·39 | 0·40 | 0·33 | 0·38 |
| 20 | 0·37 | 0·41 | 0·42 | 0·40 | 0·39 |
| 30 | 0·38 | 0·41 | 0·41 | 0·41 | 0·39 |
| 40 | 0·39 | 0·42 | 0·43 | 0·36 | 0·40 |

Die Werte der letzten Spalte sind von der Temperatur fast gar nicht abhängig. Während die Löslichkeit selbst bei 40° mehr als viermal so gross ist als bei 0°, hat die relative Löslichkeitserniedrigung nur unbedeutend zugenommen.

Genau das gleiche Gesetz gilt für den Absorptionskoëffizienten des Stickstoffoxyduls, der einzigen Substanz, für die noch genügendes experimentelles Material vorliegt. Den Beweis dafür liefern folgende aus den Messungen von Gordon berechneten Werte der relativen Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten. Ich habe bei jedem Salz die Zahlen der Versuche berechnet, bei denen die Konzentration der äquivalent-normalen am nächsten lag.

| Temp. | $Na_2SO_4$ $n=0{\cdot}856$ | $K_2SO_4$ $n=0{\cdot}571$ | $MgSO_4$ $n=1{\cdot}042$ | $NaCl$ $n=1{\cdot}108$ | $CaCl_2$ $n=1{\cdot}094$ | $KCl$ $n=1{\cdot}077$ | $LiCl$ $n=0{\cdot}929$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5° | 0·262 | 0·162 | 0·292 | 0·265 | 0·253 | 0·271 | 0·204 |
| 10 | 0·263 | 0·171 | 0·278 | 0·250 | 0·242 | 0·247 | 0·192 |
| 15 | 0·252 | 0·182 | 0·281 | 0·249 | 0·241 | 0·241 | 0·191 |
| 20 | 0·263 | 0·191 | 0·297 | 0·240 | 0·254 | 0·263 | 0·200 |

Die in der gleichen Vertikalreihe stehenden Zahlen stimmen miteinander überein.

Es gilt also sowohl für das Phenylthiokarbamid als für das Stickstoffoxydul der Satz: Die relative Löslichkeitserniedrigung, d. h. der Quotient $\frac{l_0 - l}{l_0}$ ist von der Temperatur unabhängig.

Es erinnert dies Verhalten ganz auffallend an das Babosche Gesetz, welches bekanntlich dasselbe, was hier für die Löslichkeit sich ergeben hat, für den Dampfdruck aussagt.

Die Thermodynamik erlaubt, aus diesem Satz einen interessanten Schluss zu ziehen. Aus der Gleichung:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = \text{konst.}$$

folgt

$$\frac{l}{l_0} = \text{konst.}$$

$$\frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log l_0}{dT} = 0.$$

Nach der bekannten Gleichung von van't Hoff ist:

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{2\,T^2} \qquad \frac{d \log l_0}{dT} = \frac{q_0}{2\,T^2},$$

wobei $q_0$ die Lösungswärme des Phenylthiokarbamids oder Stickstoffoxyduls in Wasser, $q$ die Lösungswärme in der Salzlösung bedeutet.

Es muss also:

$$q = q_0 \text{ sein,}$$

d. h. bei der Auflösung in Wasser wird ebenso viel Wärme absorbiert wie bei der Auflösung in der Salzlösung. Dies Resultat weist darauf hin, dass die Erniedrigung der Löslichkeit nicht auf einer Reaktion der Substanz mit dem gelösten Salz beruht — diese müsste ja mit einer Wärmetönung verbunden sein —, sondern dass es sich um eine Änderung handelt, die mit dem Wasser durch den Zusatz des Salzes vor sich gegangen ist.

Wenn man auf eine so auffällige Abweichung vom theoretisch zu erwartenden Verhalten stösst wie bei den Versuchen über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze, so wird man zunächst nicht einem Mangel der Theorie die Schuld geben, sondern man wird prüfen, ob wirklich alle Voraussetzungen erfüllt sind, unter welchen der theoretische Schluss bindend ist. Im vorliegenden Fall sind die Voraussetzungen die, dass der gelöste Stoff keine Änderung seines Molekularzustandes erfährt, und dass das Lösungsmittel durch den Salzzusatz nicht geändert wird. Die erste Voraussetzung ist bei den Versuchen als erfüllt anzusehen, nachdem sich gezeigt hat, dass die verschiedensten Substanzen in ihrer Löslichkeit in gleicher Weise beeinflusst werden, und dass die Lösungswärme in der Salzlösung die gleiche ist wie in Wasser. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dass mit dem Lösungsmittel, dem Wasser durch den Zusatz des Neutralsalzes eine Veränderung vor sich gegangen ist. Auf eine derartige merkwürdige Änderung weisen ja auch andere Erscheinungen hin, wie die Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit z. B. der Zuckerinversion durch Neutralsalze [1]), der Einfluss, den Neutralsalze auf den Dissociationsgrad schwacher Säuren ausüben [2]), und die nach Arrhenius damit in Zusammenhang stehende Ungültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für starke Elektrolyte. Worin diese Veränderung des Wassers besteht, darüber kann man bis jetzt nur Vermutungen aufstellen. Euler hält die Erhöhung des inneren Druckes durch den Salzzusatz für die Ursache der Erscheinung. Es scheint mir schwer, mit dieser Annahme das so verschiedene Verhalten der Salze in Bezug auf die Stärke der Einwirkung in Einklang zu bringen. Versucht man, sich eine andere spezielle Vorstellung von der Ursache dieser Veränderung zu bilden, so wird man zunächst an eine Bindung des Wassers durch die Ionen denken, die ja auch aus anderen Gründen als wahrscheinlich angenommen wird [3]). Für diese Annahme spricht, dass die Sulfate und Karbonate die Löslichkeit am stärksten herabdrücken, also die Salze, welche besonders zur Hydratbildung befähigt sind, während bei den wasserfrei krystallisierenden Nitraten die Einwirkung am kleinsten

---

[1]) Spohr, Journ. für prakt. Chemie (2) **32** und **33**. — Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **31**, 197 (1899).

[3]) Z. B. Ciamician, Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890). — Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 294 (1893). — Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, 801. — Euler, Wied. Ann. **63**, 273 (1897). — Diese Zeitschr. **25**, 536 (1898), **32**, 359 (1900). — Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899). — Hantzsch und Sebaldt, Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899).

ist. Dabei ist freilich zu beachten, dass es noch ungewiss ist, in wie weit man von den im festen Zustand bestehenden Hydraten auf die Bindung von Wasser durch die Ionen schliessen darf.

## Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

1. Die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids wird durch Salze beeinflusst, und zwar im allgemeinen stark erniedrigt. Am energischsten wirken die Sulfate und Karbonate, am schwächsten die Nitrate. Durch Lithium- und Baryumnitrat wird die Löslichkeit nicht geändert, durch Ammoniumnitrat wird sie erhöht.

2. Die Reihenfolge der Salze in Bezug auf die Stärke der Einwirkung ist die gleiche wie beim Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoffoxydul und Äthylacetat.

3. Die relative Löslichkeitsänderung ist von der Temperatur unabhängig, wie aus den Messungen mit Phenylthiokarbanid und Stickstoffoxydul sich ergiebt; daraus folgt, dass die Lösungswärme in der Salzlösung ebenso gross ist wie in Wasser.

---

# Chemische Kinetik und freie Energie der Reaktion: $2HJ + 2Ag \rightleftarrows 2AgJ + H_2$.

Von

**H. Danneel.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die Prüfung der van't Hoffschen Energiegleichung und der Nernstschen Formel durch rein chemische Messungen ist bisher nur in sehr wenig Fällen möglich gewesen. Es bedarf dazu der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der stromerzeugenden Reaktion sowie der Kenntnis der freien Energie derselben, welch letztere im allgemeinen durch Messungen elektromotorischer Kräfte erreicht wird. Beide sind unzählige Male zur Berechnung elektromotorischer Kräfte angewendet worden, doch musste in fast allen Fällen die Kenntnis der elektromotorischen Kraft bei irgend einer Konzentration der reagierenden Substanzen vorausgesetzt werden. Es giebt verhältnismässig wenige Fälle, bei denen sowohl chemische wie auch elektromotorische Messung möglich war. Denn entweder verlaufen die Reaktionen so vollständig, dass die Konzentrationen beim Gleichgewicht chemisch nicht mehr messbar sind, oder die Reaktionen eignen sich nicht zum Aufbau einer elektromotorisch wirksamen Kette.

Mir sind nur zwei Fälle bekannt, bei denen beides gleichzeitig zu erreichen war; der eine betrifft die von C. Knüppfer[1]) auf Veranlassung von G. Bredig[2]) untersuchte Reaktion:

$$TlCl_{\text{fest}} + KSCNaq \rightleftarrows TlSCN_{\text{fest}} + KClaq,$$

der zweite die von Ogg[3]) auf Veranlassung von W. Nernst[4]) untersuchte Reaktion:

$$2Hg + 2Ag^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot}\text{-}Hg^{\cdot} + 2Ag.$$

Es sind dies zwei erfolgreiche Arbeiten, auf die jedoch nicht näher eingegangen zu werden braucht, weil sie in dieser Zeitschrift

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 254—284 (1898).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 544—546 (1898)

[3]) Diese Zeitschr. **22**, 536—538 (1897) und **27**, 285 - 311 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **22**, 539—542 (1897).

erschienen sind. Die maximale äussere Arbeit der ersteren Reaktion wurde an Ketten des Typus:

$Tl$ amalg. | $TlCl_{\text{fest}}\,KCl_{\text{Lösung}} - KCNS_{\text{Lösung}}\,TlCNS_{\text{fest}}$ | $Tl$ amalgam

gemessen, d. h. bei der Messung fielen die Lösungstensionen der Elektrodenmetalle als gleich heraus. Bei der zweiten Arbeit bildete sich bei den Schüttelversuchen, die zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten angestellt wurden, Silberamalgam, so dass hierbei nicht die aktive Masse des reinen Silbers, sondern diejenige des Silbers im Amalgam, die der Konzentration des Amalgams proportional zu setzen ist, in Rechnung kommt. Es dürften also noch solche Fälle ein Interesse verdienen, bei denen entweder zwei reine Metalle in festem Zustande oder ein Metall und ein Gas, welches die Rolle eines Metalles übernimmt, sich am Gleichgewicht beteiligen.

Einen Fall letzterer Art liefert die Reaktion:

$$2\,HJ + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,AgJ + H_2.$$

Man findet nämlich durch Rechnung aus der Löslichkeit des Jodsilbers bei Gegenwart von Jodwasserstoff, dass es eine chemisch messbare Jodwasserstoffsäurekonzentration geben muss, wo die elektromotorische Kraft des Silbers gegen Wasserstoff gleich Null ist, wo also Wasserstoff und Silber sich im Gleichgewicht befinden. Taucht man eine Silberelektrode in eine mit Jodsilber gesättigte Jodwasserstoffsäure von der Konzentration $c$, der gegenüber in einer Jodwasserstoffsäure von gleicher Konzentration eine Wasserstoffelektrode steht, so kann man die elektromotorische Kraft dieser Kombination aus der Nernstschen Formel:

$$E = RT \ln \frac{P_H}{P_{Ag}} \cdot \frac{c_{Ag^\cdot}}{c_{H^\cdot}}$$

berechnen. In ihr bedeutet, wie immer im folgenden, $R$ die Gaskonstante und $T$ die absolute Temperatur; $P_{Ag}$ ist die Lösungstension des Silbers in der Nernstschen Definition, $P_H$ die des Wasserstoffs; es bedeutet dieses, dass, wenn die Silberelektrode in einer an $Ag$-Ionen normalen, die Wasserstoffelektrode in einer an $H$-Ionen normalen Lösung steht, die elektromotorische Kraft der Kette nur noch abhängt von dem Verhältnis der Lösungstensionen, welches Verhältnis also der Messung zugänglich ist. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette beträgt nach den Angaben der Litteratur 0·78 Volt[1]), so dass obige Gleichung für $T = 273 + 18^0$ übergeht in:

$$E = 0{\cdot}78 + R\,T \ln \frac{c_{Ag^\cdot}}{c_{H^\cdot}} = 0{\cdot}78 + 0{\cdot}058 \log \frac{c_{Ag^\cdot}}{c_{H^\cdot}}$$

[1]) Nernst, Theor. Chem. II. Aufl. S. 671.

Beachten wir, dass das Jodsilber in Lösung völlig dissociiert ist, was bei der geringen Konzentration seiner gesättigten Lösung anzunehmen ist, und nennen wir die Konzentration desselben in einer wässerigen Lösung *a*, so ist hier die Konzentration der Jodionen gleich der der Silberionen:

$$[J'] = [Ag^{\cdot}] = a$$
$$[J'] . [Ag^{\cdot}] = a^2.$$

Ist das Jodsilber dagegen nicht in Wasser, sondern in einer Jodwasserstoffsäure gelöst, so wird die Dissociation desselben zurückgedrängt, aber immer bleibt nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt $[Ag^{\cdot}] \cdot [J']$ konstant, d. h. gleich $a^2$. Für die Löslichkeit des Jodsilbers sind die Angaben verschieden. In neuerer Zeit sind von Goodwin und Specketer $0{\cdot}97 \times 10^{-8}$, resp. $1{\cdot}7 \times 10^{-8}$ angegeben; für folgende Überschlagsrechnung genügt als Mittelwert $10^{-8}$.

Für eine Jodwasserstoffsäure, wie sie für chemische Konzentrationsermittelungen in Betracht kommt, kann man das aus dem Jodsilber stammende Jod gegenüber dem Jod der Säure vernachlässigen und in obiger Gleichung $[H^{\cdot}]$ für $[J']$ setzen, so dass:

$$[Ag^{\cdot}] . [H^{\cdot}] = a^2$$
$$[Ag^{\cdot}] = \frac{a^2}{[H^{\cdot}]}$$

ist. In die Gleichung von S. 416 eingesetzt, erhalten wir:

$$E = 0{\cdot}78 + 0{\cdot}058 \log \frac{a^2}{c_{H^{\cdot}}{}^2}$$
$$= 0{\cdot}78 + 0{\cdot}058 \log 10^{-16} - 0{\cdot}058 \log c^2_{H.}$$
$$= -0{\cdot}148 - 0{\cdot}058 \log c_{H^{\cdot}}{}^2.$$

Man sieht, dass bei einem Wert von $c = 0{\cdot}053$ die elektromotorische Kraft gleich Null wird. An derselben Stelle, d. h. in einer Jodwasserstoffkonzentration von etwa 0·053 normal muss also Silber mit Wasserstoff im Gleichgewicht sein. Oberhalb dieser Konzentration muss sich Jodsilber bilden, Wasserstoff entwickelt werden, d. h. oberhalb 0·053 normal ist der Wasserstoff edler als das Silber. Unterhalb dieser Konzentration dagegen ist das Silber das edlere Metall, Jodsilber wird zersetzt, Wasserstoff geht in Lösung.

Um die Richtigkeit dieser Überlegung zu prüfen, wurden einige qualitative Versuche angestellt. In 0·1-normaler Jodwasserstoffsäure konnte man an dem Entstehen von Wasserstoffbläschen deutlich die

Bildung von Jodsilber erkennen; in reines Jodsilber suspendiert enthaltendem Wasser bildete sich durch Wasserstoffeinleiten alsbald Jodwasserstoffsäure, die qualitativ nachgewiesen wurde. Nach einigen Tagen war die Normalität der Säure im letzten Versuch auf 0·03 gestiegen, im ersten Versuch auf 0·08 gefallen, so dass schon aus diesen qualitativen Versuchen zu ersehen ist, dass das Gleichgewicht zwischen 0·03 und 0·08 normal liegt.

## Chemische Kinetik.

Bei einer Reaktion von der Form:

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 \rightleftarrows n_3 a_3 + n_4 a_4,$$

in welcher also $n_1$ Mol $a_1$ sich mit $n_2$ Mol $a_2$ zu $n_3$ Mol $a_3$ und $n_4$ Mol $a_4$ verbinden oder umgekehrt, ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit von links nach rechts proportional dem Produkt der Konzentrationen der auf der linken Seite stehenden Substanzen mit derjenigen Zahl ($n_1$, resp. $n_2$) potenziert, mit welcher sie sich an der Reaktion beteiligen:

$$v_1 = k_1 c_{a_1}^{n_1} \cdot c_{a_2}^{n_2}$$

und die Reaktionsgeschwindigkeit von rechts nach links:

$$v_2 = k_2 c_{a_3}^{n_3} \cdot c_{a_4}^{n_4}.$$

Die Gesamtgeschwindigkeit, d. h. die Differenz von $v_1$ und $v_2$ ist also:

$$V = k_1 c_{a_1}^{n_1} c_{a_2}^{n_2} - k_2 c_{a_3}^{n_3} c_{a_4}^{n_4}. \quad (1)$$

In dem Augenblick, wo das System sein Gleichgewicht erreicht hat, ist $V = 0$, d. h.:

$$k_1 c_{a_1}^{n_1} c_{a_2}^{n_2} = k_2 c_{a_3}^{n_3} \cdot c_{a_4}^{n_4},$$

$$\frac{c_{a_1}^{n_1} \cdot c_{a_2}^{n_2}}{c_{a_3}^{n_3} c_{a_4}^{n_4}} = \frac{k_2}{k_1} = K. \quad (I)$$

$K$ ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

Wollen wir die Gleichung (1) für den vorliegenden Fall benutzen, so fragt sich zunächst, ob die Reaktionsformel:

$$2\,AgJ + H_2 \rightleftarrows 2\,HJ + 2\,Ag$$

für die Berechnung anzuwenden ist, oder die Formel:

$$AgJ + H \rightleftarrows HJ + Ag.$$

Wir wissen, dass der Wasserstoff im Gasraum als Molekül $H_2$ existiert, ob ihm dieselbe Molekulargrösse in Lösung ebenfalls ausschliesslich zuzuschreiben ist, kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, da es sehr wohl denkbar ist, dass das Molekül $H-H$, wenn auch nur zu ge-

wissem Prozentsatz, in Lösung in $2H$ zerfällt, und dass es gerade diese einwertigen $H$-Atome sind, die an der Reaktion teilnehmen. Es ist also die Formel für beide Reaktionsgleichungen aufzustellen und durch den Versuch zu prüfen, ob die Geschwindigkeitskoëffizienten $k_1$ und $k_2$ konstant sind.

Da die Berechnung der Konzentration des Jodsilbers mit Hilfe der Ionenverschiebung durch Zusatz der Jodwasserstoffsäure geschehen muss, und durch die Einführung des Ionisationsgrades, der eine zwar nach dem Kohlrauschschen Ausdruck für die Beziehung zwischen Dissociation und Konzentration für starke Elektrolyte:

$$\frac{c^3_{\text{Ionen}}}{c^2_{\text{Salz}}} = \text{konst.}$$

bekannte Funktion der Konzentration ist, die Gleichungen eine komplizierte Form annehmen, so ist es vorteilhaft, für obige Gleichungen die Gleichungen:

$$2\,H^\cdot + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,Ag^\cdot + H_2,$$

resp.:

$$H^\cdot + Ag \rightleftarrows Ag^\cdot + H$$

zu wählen, die natürlich dieselbe Bedeutung haben, wie jene.

Im folgenden bedeutet $c_{Ag^\cdot}$, resp. $c_{H^\cdot}$ die Konzentration der Silber-, resp. Wasserstoffionen, $c_{Ag}$ resp. $c_{H_2}$ die aktive Masse des Silbers, resp. des gelösten Wasserstoffs. Für die Reaktion:

$$2\,Ag + 2\,H^\cdot \rightleftarrows 2\,Ag^\cdot + H_2$$

lautet Gleichung (1):

$$V = k_1' c^2_{Ag} c^2_{H^\cdot} - k_2\, c_{H_2} c^2_{Ag^\cdot},$$

oder da die aktiven Massen des Silbers, sowie des in der Lösung unter konstantem Druck gehaltenen Wasserstoffs konstant sind:

$$V = k_1 c^2_{H^\cdot} - k_2 c^2_{Ag^\cdot}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit von links nach rechts ist gleichbedeutend mit der Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme der $H^\cdot$-Ionen, die gelöst sind, jedoch nicht gleichbedeutend mit der Geschwindigkeit der Konzentrationsveränderung der $Ag^\cdot$-Ionen, da diese, wenn sie gebildet werden, zum grössten Teil als unlösliches $AgJ$ ausfallen. Die Gleichung lautet also:

$$\frac{\partial c_{H^\cdot}}{\partial t} = -k_1 c^2_{H^\cdot} + k_2 c^2_{Ag^\cdot},$$

worin $t$ die Zeit bedeutet. Die rechte Seite ist negativ zu nehmen, da mit dem Fortschreiten der Reaktion von links nach rechts eine Ab-

nahme der Konzentration der $H^\cdot$-Ionen verbunden ist. Wie schon oben ausgeführt, können wir statt $c_{Ag^\cdot}$ setzen $\frac{a^2}{c_{H^\cdot}}$, ($a$ ist die Löslichkeit des Jodsilbers in reinem Wasser), so dass wir erhalten:

$$\frac{dc_{H^\cdot}}{dt} = -k_1 c_{H^\cdot}^2 + k_2 \frac{a^4}{c_{H^\cdot}^2}.$$

In der Auswertung dieser Gleichung sei der bequemeren Schreibweise wegen die Konzentration der Wasserstoffionen $c$ genannt. Die Gleichung lautet umgeformt:

$$\frac{c^2 dc}{k_1 dt} = \frac{k_2}{k_1} a^4 - c^4. \qquad (2)$$

Beim Gleichgewicht ist $V = 0$, also:

$$k_1 c_0^2 = k_2 \frac{a^4}{c_0^2},$$

worin $c_0$ die Konzentration der Wasserstoffionen nach Erreichung des Gleichgewichts bedeutet, also:

$$\frac{k_2}{k_1} a^4 = c_0^4.$$

Dies in die Gleichung (2) eingesetzt, ergiebt:

$$\frac{c^2 dc}{c_0^4 - c^4} = k_1 dt.$$

Die Integration geschieht durch Partialbruchzerlegung des Ausdrucks $\frac{c^2}{c_0^4 - c^4}$, wodurch erhalten wird:

$$\frac{dc}{c_0^2 + c^2} - \frac{dc}{c_0^2 - c^2} = 2 k_1 dt.$$

Der erste Ausdruck ist ein bekanntes Integral; es ist:

$$\int \frac{dc}{c_0^2 + c^2} = \frac{1}{c_0} \operatorname{arc\,tg} \frac{c}{c_0} + \text{konst.}$$

Der zweite Ausdruck muss wiederum durch Partialbruchzerlegung ausgewertet werden. Wir erhalten schliesslich:

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c_0^2 + c^2} - \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{2c_0(c_0 - c)} - \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{2c_0(c_0 + c)} = 2k_1 \int_{t_1}^{t_2} dt.$$

Es ist: $$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c_0^2 + c^2} = \frac{1}{c_0}\left(\operatorname{arc\,tg} \frac{c_2}{c_0} - \operatorname{arc\,tg} \frac{c_1}{c_0}\right)$$

$$-\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{2c_0(c_0 - c)} = +\frac{1}{2c_0} \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c - c_0} = \frac{1}{2c_0} \ln \frac{c_2 - c_0}{c_1 - c_0}$$

und schliesslich:

$$-\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{2c_0(c_0 + c)} = +\frac{1}{2c_0} \ln \frac{c_1 + c_0}{c_2 + c_0},$$

so dass unsere integrierte Gleichung lautet:

$$2k_1(t_2 - t_1) = \frac{1}{c_0}\left(\operatorname{arctg}\frac{c_2}{c_0} - \operatorname{arctg}\frac{c_1}{c_0}\right) + \frac{1}{2c_0}\ln\frac{(c_2 - c_0)(c_1 + c_0)}{(c_2 + c_0)(c_1 - c_0)},$$

oder:

$$k_1 = \frac{2\left(\operatorname{arctg}\frac{c_2}{c_0} - \operatorname{arctg}\frac{c_1}{c_0}\right) + \ln\frac{(c_2 - c_0)(c_1 + c_0)}{(c_2 + c_0)(c_1 - c_0)}}{4c_0(t_2 - t_1)}. \qquad \text{(II)}$$

Nehmen wir jedoch an, dass die Reaktion nach der Gleichung:

$$H^{\cdot} + Ag \rightleftarrows Ag^{\cdot} + H$$

verläuft, so lautet unsere Gleichung:

$$-\frac{\partial c_{H^{\cdot}}}{\partial t} = k'_1 c_{Ag} c_{H^{\cdot}} - k'_2 c_{H^{\cdot}} c_{Ag^{\cdot}}$$

$$= k_1 c_{H^{\cdot}} - k_2 \frac{a^2}{c_{H^{\cdot}}}.$$

Für die Rechnung sei wieder $c$ statt $c_{H^{\cdot}}$ gesetzt. Wir erhalten:

$$\frac{c\,dc}{k_1\,dt} = \frac{k_2}{k_1} a^2 - c^2.$$

Beim Gleichgewicht ist in diesem Falle:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a^2}{c_0^2}, \text{ also:}$$

$$\frac{2\,c.dc}{c_0^2 - c^2} = 2\,k_1\,dt,$$

$$\frac{dc^2}{c^2 - c_0^2} = -2\,k_1\,dt.$$

Die linke Seite lässt sich direkt integrieren. Es ist:

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc^2}{c^2 - c_0^2} = \ln\frac{c_2^2 - c_0^2}{c_1^2 - c_0^2},$$

also:

$$\ln\frac{c_2^2 - c_0^2}{c_1^2 - c_0^2} = -2\,k_1(t_2 - t_1)$$

$$\frac{\ln\frac{c_1^2 - c_0^2}{c_2^2 - c_0^2}}{2(t_2 - t_1)} = k_1 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \ln\frac{c_1^2 - c_0^2}{c_2^2 - c_0^2}. \qquad \text{(III)}$$

In die Gleichungen (II) und (III) sind verschiedene Zeiten und die bei diesen Zeiten beobachteten Werte des Wasserstoffionenkonzentration einzusetzen, und aus der Konstanz von $k_1$ zu schliessen, welche der beiden oben aufgestellten Reaktionsgleichungen dem Verlauf der Reaktion entspricht. Es ist aber nicht zu vergessen, dass wir in beiden Gleichungen eine theoretisch wohl begründete Beziehung stecken haben, nämlich, dass die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{k_1}{k_2}$, gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der reagierenden Substanzen beim Gleichgewicht ist, jede mit derjenigen Zahl potenziert, mit welcher multipliziert ihre Moleküle sich an der Reaktion beteiligen. Da es von Interesse ist, diese Beziehung auch experimentell zu verifizieren, wollen wir $k_1$ und $k_2$ dadurch berechnen, dass wir die Geschwindigkeiten, die zu verschiedenen Werten von $c$ gehören, ermitteln und nun die beiden Unbekannten $k_1$ und $k_2$ aus den beiden Gleichungen:

$$-V_1 = k_1 c_1^2 - k_2 \frac{a^4}{c_1^2},$$

$$-V_2 = k_1 c_2^2 - k_2 \frac{a^4}{c_2^2},$$

respektive den für die Reaktion:

$$Ag^{\cdot} + H = Ag + H^{\cdot}$$

geltenden Gleichungen:

$$-V_1 = k_1 c_1 - k_2 \frac{a^2}{c_1},$$

$$-V_2 = k_1 c_2 - k_2 \frac{a^2}{c_2}$$

berechnen. Es muss dann im letzten Falle:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{Ag^{\cdot}_0}}{c_{H_0}} = \frac{a^2}{c_0^2} \text{ sein.}$$

Das Gleichgewicht wurde durch Schütteln von Silber und Jodsilber in verdünnter Jodwasserstoffsäure unter einer Wasserstoffatmosphäre bestimmt. Das Jodsilber wurde durch Fällung von chlor- und bromfreiem Jodkalium mit Silbernitrat gewonnen, die Jodwasserstoffsäure war von Kahlbaum bezogen und der Wasserstoff in einem Kipp entwickelt und bei den Gleichgewichtsbestimmungen durch Permanganat und Wasser zur Reinigung geleitet; bei den späteren elektrometrischen Messungen wurde er nur mit Wasser gewaschen.

Bei den festen Reagenzien ist die physikalische Beschaffenheit von

Einfluss. Das Jodsilber muss möglichst feinkörnig sein, damit es sich schnell genug nachlöst, wenn seine Konzentration durch die Reaktion vermindert ist. Beim Silber ist eine möglichst gleichförmige Oberflächenbeschaffenheit anzustreben, was am besten zu erreichen ist, wenn die Oberfläche recht gross, d. h. das Silber möglichst fein verteilt ist. Für solche Fälle eignet sich nun das bei der Elektrolyse von saurer Silbernitratlösung mit hoher Stromdichte sich schwammig ausscheidende Silber, wie es zum Leidwesen der Elektroanalytiker bei der Analyse von Silberlösungen zuweilen auftritt, ganz besonders gut. Man kann es leicht in grösseren Mengen gewinnen, wenn man mit einige Quadratcentimeter grossen Platinelektroden eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silbernitratlösung mit 8—10 Volt elektrolysiert. Das Metall scheidet sich dann in wolkenartigen Gebilden an der Kathode ab. Von der Elektrode losgelöst — es löst sich häufig von selber durch seinen eigenen Auftrieb von derselben los —, schwimmt es auf der Flüssigkeit und kann leicht herausgefischt werden. Die Flüssigkeit wird von der schwammigen Masse abgepresst, letztere in einer Wasserstoffatmosphäre einige Zeit erwärmt, um das Superoxyd, welches fast immer an der Anode abgeschieden wird, sich in der Flüssigkeit suspendiert und sich dem Silberschwamm mechanisch beimengt, zu reduzieren, und dann mehrere Tage durch Dekantieren und Auswaschen von dem noch anhaftenden Silbernitrat befreit.

Da sich schon bei den qualitativen Versuchen gezeigt hatte, dass die Bildung von Jodwasserstoffsäure aus Wasserstoff und Jodsilber und von Jodsilber aus Silber und Jodwasserstoff sehr langsam vor sich geht, wenn kein Platinmohr zugegen ist, so wurde bei den Schüttelversuchen Platinmohr hinzugethan. Um dasselbe nun möglichst gleichmässig durch die festen Bestandteile zu verteilen, wurde der Silberschwamm, nachdem er von dem grössten Teil des salpetersauren Silbers und der Salpetersäure gereinigt war, in Platinchlorid zur Kathode gemacht, unter Umrühren elektrolysiert und mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, um das etwa gebildete Silberchlorid, welches nach Stromunterbrechung in der sauren Platinchloridlösung, die zudem noch freies Chlor enthält, sicher spurenweise gebildet wird und auf das Gleichgewicht von Einfluss sein würde, aufzulösen, und darauf wieder mehrere Tage lang mit Wasser gewaschen.

Der Platinmohr ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bemerkt, von grossem Einfluss. Da ich aber nicht die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen hatte, sondern nur ihre Beziehung zu der Zeit während des Reaktionsverlaufes beobachten wollte, und der Ein-

fluss des Platinmohrs offenbar während des Versuches konstant bleibt, so kann sein Einfluss nur den absoluten Wert der beiden Reaktionskonstanten $k_1$ und $k_2$ verändern, nicht aber die Konstanz derselben und ihr Verhältnis.

Die Reaktion zur Ermittelung des Gleichgewichts muss nun so geeitet werden, dass man zwei Reaktionsgefässe hat, in deren einem die Reaktion von links nach rechts, in dem anderen von rechts nach links vor sich geht. Es ist unbedingt nötig', das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, da man, wie unten gezeigt wird, durch unvorhergesehene Reaktionshindernisse getäuscht wird. Ausserdem war es auch von Interesse, den Reaktionsverlauf beider zu verfolgen und zu vergleichen. Um den Vergleich zu ermöglichen, müssen beide Gefässe gleich behandelt werden; sie müssen mit gleicher Geschwindigkeit und Stärke, bei gleicher Temperatur geschüttelt werden, die festen Substanzen müssen in beiden nahe gleiche Oberflächen haben, d. h. in diesem Falle in gleichen Mengen vorhanden sein, die Flüssigkeitsmengen müssen gleich sein, und beide müssen während der ganzen Reaktion unter einer Wasserstoffatmosphäre von gleichem Druck stehen, denn die Löslichkeit des Wasserstoffs und somit die aktive Masse ändert sich mit dem Druck. Da in dem einen Gefäss Wasserstoff sich entwickelt, in dem anderen absorbiert wird, muss dafür Sorge getragen werden, dass beide sich ausgleichen. Sie waren deshalb während des Schüttelns stets mit demselben Ballon Wasserstoff verbunden, der seinerseits von einem Kippschen Apparat gespeist wurde. Der so erhaltene Druck ist um den Druck der Flüssigkeitssäule im Kipp höher als Atmosphärendruck, die man aber klein genug wählen kann, so dass der Einfluss ganz verschwindet.

Ferner muss es möglich sein, von Zeit zu Zeit den Inhalt zu analysieren, ohne dass dabei die Flüssigkeitsmenge verändert wird, oder gar Sauerstoff hinzutreten kann. Eine Probenahme war deswegen unmöglich, weil man dann mit ungeheuer grossen Flüssigkeitsmengen hätte arbeiten müssen, damit der Einfluss einer durch häufige Entnahme verursachten Flüssigkeitsverminderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindet. Zur Kontrolle des Reaktionsververlaufs eignet sich in diesem Falle die Messung der Leitfähigkeit sehr gut. Die Leitfähigkeit der Mischung wird nur durch die Leitfähigkeit des Jodwasserstoffs bestimmt. Ausser der Konzentration desselben ändert sich nur diejenige des Jodsilbers, doch ist die Leitfähigkeit desselben gegen die der Jodwasserstoffsäure wegen der Grössenordnung der letzteren, in der sich diese Versuche bewegen, gänzlich zu ver-

nachlässigen. Der Apparat, der sich für die Versuche sehr gut bewährt hat, ist in Fig. 1 abgebildet.

Das Gefäss enthält 300 ccm, und zwar 100 ccm Reaktionsflüssigkeit und 200 ccm Wasserstoff; bei $E$ steht es mit dem Kippschen Apparat in Verbindung. Oben bei $A$ befindet sich ein eingeschliffener Stöpsel, der zur Füllung und Entleerung dient und durch Gummibänder vor dem Lockern während des Schüttelns bewahrt wird. $PP$ sind zwei Platinelektroden an kurzem, so starkem Platindraht, dass ihre Lage und die Kapazität des Gefässes sich nicht verändern können. Zwei solcher Gefässe wurden mit Jodwasserstoffsäure von verschiedener Konzentration, die eine oberhalb, die andere unterhalb der durch die Vorversuche wahrscheinlich gemachten Gleichgewichtskonzentration, gefüllt und Silber und Jodsilber in solchen Mengen hinzugethan, dass der Verbrauch dieser Reagenzien während der Reaktion ohne grossen Einfluss blieb. Beide Apparate wurden auf dasselbe Schüttelbrett gebunden, $E$ wurde mit dem Wasserstoffballon verbunden, das Brett senkrecht gestellt und ein kräftiger Wasserstoffstrom hindurchgeschickt. Dann wurde der obere Hahn geschlossen, und das Schütteln begann.

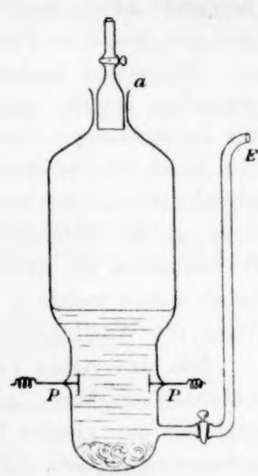


Fig. 1.

Das Schüttelbrett, auf welchem die Gefässe befestigt waren, trug je zwei Klemmschrauben, mit denen die Elektroden kurzgeschlossen waren, und wurde in seinem Schwerpunkt von einer Messingaxe getragen, die in zwei Lagern lief. An einem Ende trug das Brett eine Kurbelstange, die mit einer Exzenterscheibe verbunden war. Letztere wurde durch einen Heissluftmotor getrieben, der sich in einem anderen Zimmer befand. Dadurch, dass die Lager der Brettwelle auf einem der Höhe nach verstellbaren Stativ montiert waren, konnte die Schüttelvorrichtung so eingestellt werden, dass bei höchstem Stand der Exzenterscheibe das Brett wagrecht stand, so dass die Apparate, deren Ausflussröhren sonst durch die festen Substanzen verstopft worden wären, nie auf dem Kopf standen. Durch die Erweiterung der Gefässe in $^1/_3$ Höhe wurde auch bei wagrechter Stellung ein kräftiges Durcheinanderwirbeln des Inhaltes gewährleistet. Sollte eine Leitfähigkeitsmessung gemacht werden, so wurde durch Hochstellen des Stativs das Brett senkrecht gestellt und so ein Absitzen des Silbers und Jodsilbers auf den Boden bewirkt. Zur Brückenwalze führte eine Doppelschnur, ebenfalls in das andere

Zimmer. Nach Vollendung der Messung, die nur wenige Minuten in Anspruch nahm, wurde das Stativ wieder auf die alte Höhe eingestellt und der Motor in Bewegung gesetzt.

Die ersten beiden Versuche, die mehr den Charakter von Testversuchen trugen, wurden bei Zimmertemperatur ohne Rücksicht auf die Schwankungen derselben gemacht. Beim Hauptversuch befand sich der ganze Schüttelapparat in dem Raum für konstante Temperatur des physikalisch-chemischen Institutes in Göttingen. Der Raum, der tiefer liegt als die übrigen Souterainräume, hält seine Temperatur auf etwa 0·5° konstant. Da die Gasflamme des Heissluftmotors die Konstanz gestört haben würde, wurde er in ein Nebenzimmer gebracht und die Triebwelle durch die Wand geführt.

Für den ersten Versuch wurde das eine Gefäss mit 0·13 normaler Jodwasserstoffsäure, das andere mit destilliertem Wasser gefüllt, und in beide wurden gleiche Mengen Jodsilber und Silber hineingethan. Die Jodwasserstoffsäure, die immer freies Jod enthält, wenn sie einige Zeit gestanden hat, entfärbte sich sofort nach geringem Schütteln mit dem Silber. Wir wollen fürderhin immer Apparat I denjenigen nennen, der mit der konzentrierteren, Apparat II denjenigen, der mit der verdünnteren Jodwasserstoffsäure beschickt ist. Ersterer hatte eine Widerstandskapazität von 0·862, letzterer von 0·850.

Durch das Einleiten des Wasserstoffs wurde, wie vorauszusehen war, die Leitfähigkeit in ihrem Werte nicht beeinflusst, wohl aber brachte, wie ich erwartet hatte, der gelöste Wasserstoff ein bedeutend besseres Minimum hervor. Das in Apparat II benutzte Wasser hatte die Leitfähigkeit $4{\cdot}15.10^{-6}$ bei 10°. Zur Umrechnung der Leitfähigkeit auf die Konzentration des Jodwasserstoffs benutzte ich graphische Tabellen, die ich mir für die Temperaturen 13, 15 und 25° nach der Kohlrauschschen Tabelle hergestellt hatte. Ein etwaiger prozentualer Fehler wurde unbeachtet gelassen. Die Konzentrationen zu Ende der Versuche, auf deren absoluten Wert es ja allein ankam, wurden titrimetrisch festgestellt; es handelte sich nur darum, während der Reaktion eine Zahlenreihe über den Verlauf des Versuches zu bekommen. In der That waren denn auch die mit Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Konzentrationen um 5% zu gross gegenüber der titrimetrisch gefundenen, was aber, wie ausdrücklich mehrmals geprüft wurde, nicht an der Titerstellung meiner Massflüssigkeiten lag. Es sind also dort, wo die Absolutwerte der Konzentrationen in Frage kommen, immer nur die titrierten Werte zur Rechnung herangezogen.

In den folgenden Tabellen steht in den ersten zwei Kolumnen Tag

und Stunde der Leitfähigkeitsmessung, in der dritten die Temperatur in der Nähe des Schüttelapparates, resp. im Zimmer für konstante Temperaturen. Unter „Apparat I" und „Apparat II" sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Konzentrationen aufgeführt. Bei den Zeitangaben sind die Minuten zwischen 6 Uhr abends und 6 Uhr morgens unterstrichen.

## Versuch I.

Apparat I enthält: *HJ* 0·13-norm. (titriert), 4 g *Ag* platiniert und 2·5 g *AgJ*.
„ II enthält: Wasser von Leitf. $4{\cdot}2.10^{-6}$, 4 g *Ag* platiniert und 2·5 g *AgJ*.

Tabelle 1.

| Datum | Zeit | $t^0$ | Konzentration | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Apparat I | Apparat II |
| | St. Min. | | | |
| 17. II. 99. | 9 45 | 16 | 0·135 | 0·0 |
| „ | 11 15 | | 0·13 | 0·006 |
| „ | 1 22 | | 0·122 | 0·025 |
| 18. „ „ | 2 $\underline{5}$ | | 0·112 | 0·03 |
| „ | 11 00 | 18 | 0·110 | 0·033 |
| 19. „ „ | 2 $\underline{00}$ | 13·5 | 0·108 | 0·036 |
| | 12 20 | 16·5 | 0·106 | 0·037 |
| 20. „ „ | 2 $\underline{20}$ | | 0·105 | 0·041 |
| | 11 50 | | 0·104 | 0·042 |
| | 11 $\underline{20}$ | 12·3 | 0·1 | 0·044 |
| 21. „ „ | 11 25 | | 0·098 | 0·045 |
| | 11 $\underline{50}$ | 11·5 | 0·095 | 0·047 |
| 22. „ „ | 11 10 | | 0·094 | 0·046 |
| 23. „ „ | 11 25 | 15 | 0·091 | 0·048 |
| | 11 00 | 13·5 | 0·092 | 0·050 |
| 24. „ „ | 11 $\underline{00}$ | 16·7 | 0·091 | 0·049 |
| 25. „ „ | 11 00 | 17 | 0·089 | 0·048 |
| 26. „ „ | 11 20 | 15·3 | 0·090 | 0·047 |
| 27. „ „ | 11 00 | 12·3 | 0·089 | 0·046 |
| | Titrimetrisch fand sich | | 0·086 | 0·044 |

Man sieht, dass in Apparat II ein Gleichgewichtszustand schon nach vier Tagen erreicht ist, während ein solcher erst nach sechs Tagen in Apparat I erreicht zu sein scheint. In Apparat II scheint die Konzentration sogar am Schluss wieder gefallen zu sein, wofür ich eine Erklärung nicht geben kann. Man sieht aber auch, dass wenigstens in einem der Apparate das wahre Gleichgewicht nicht erreicht sein kann. Doch ist nach den Versuchen anzunehmen, dass es zwischen 0·09 und 0·05 liegt.

Bei Versuch II wurden, um schneller zum Ziel zu kommen, Konzentrationen gewählt, die etwas höher, resp. etwas niedriger lagen, als das durch Versuch I wahrscheinlich gemachte Gleichgewicht bei 0·07.

### Versuch II.

Apparat I enthielt: 0·08-norm. *HJ* (titriert), 4 g *Ag*, 2 g *AgJ*.
„ II enthielt: 0·056-norm. *HJ* (titriert), 4 g *Ag*, 2 g *AgJ*.

Tabelle 2.

| Datum | Zeit | $t^0$ | Apparat I | Apparat II |
|---|---|---|---|---|
| | St. Min. | | | |
| 2. III. | 3 40 | 16 | 0·084 | 0·059 |
| | 5 10 | 16 | 0·079 | 0·058 |
| | 7 15 | 15 | 0·071 | 0·056 |
| 3. „ | 10 30 | 15 | 0·058 | 0·0545 |
| | 5 45 | 15 | 0·057 | 0·054 |
| 4. „ | 12 00 | 15 | 0·056 | 0·053 |
| | 6 10 | 15 | 0·055 | 0·0525 |
| 5. „ | 2 05 | 13 | 0·054 | 0·0523 |
| | 1 00 | 15 | 0·0525 | 0·051 |
| 6. „ | 4 15 | 12 | 0·051 | 0·050 |
| | 7 30 | 15 | 0·053 | 0·050 |
| 7. „ | 10 30 | 16 | 0·051 | 0·049 |
| | Titrimetrisch gefunden: | | 0·049 | 0·047 |

Hier ist zwar nahezu derselbe Endzustand erreicht. Versuch I lehrt aber, dass in der Reaktion:

$$Ag + HJ \underset{\longrightarrow}{=} AgJ + H_2$$

störende Einflüsse im Lauf der Reaktion eintreten, da das wahre Gleichgewicht offenbar der von Apparat II erreichten Konzentration viel näher liegt. In Versuch II sind in beiden Apparaten die Konzentrationen gesunken, scheinbar liegt also das Gleichgewicht unterhalb 0·05. Der ebenerwähnte störende Einfluss wird vermutlich darauf beruhen, dass bei der Reaktion, bei welcher Jodsilber entsteht, das Silber bald oberflächlich mit Jodsilber bedeckt und dadurch der weiteren Reaktion mit Jodwasserstoff entzogen wird.

Bei dem nächsten Versuch wurde deshalb die Silbermenge grösser gewählt, und die Konzentrationsunterschiede wurden möglichst klein gemacht. Ausserdem wurde bei diesem Versuch, der voraussichtlich das Resultat lieferte, darauf geachtet, dass die Versuchsbedingungen möchlichst konstant seien, um an ihm die oben aufgestellten Gleichungen zu prüfen. Ich zog deshalb mit dem Schüttelapparat in oben erwähntes Zimmer für konstante Temperaturen um. Folgende Tabelle enthält den beobachteten Widerstand der Apparate und die daraus berechnete Leitfähigkeit der Säure. Die Konzentrationen sind korrigiert, d. h. von den durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Konzentrationen 5% abgezogen. Den Konzentrationen habe ich die Wasserstoffionenkonzentrationen beigefügt, die für die folgenden Rechnungen allein in Betracht kommen. Auch diese sind auf graphischem Wege ermittelt.

## Versuch III.

Apparat I: 0·059 *HJ* titriert, 6 g *Ag*, 2 g *AgJ*.
" II: 0·035 *HJ* titriert, 6 g *Ag*, 2·5 g *AgJ*.

### Tabelle 3.

| Tag | Zeit St. | Zeit Min. | $t^0$ | Apparat I Ohm | Apparat I Leitf. $= \frac{862}{\Omega}$ | Apparat I $c_{HJ}$ korrig. | Apparat I $c_{H^\cdot}$ | Apparat II Ohm | Apparat II Leitf. $= \frac{850}{\Omega}$ | Apparat II $c_{HJ}$ korrig. | Apparat II $c_{H^\cdot}$ | Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 4 | 00 | 13 | 43·5 | $198 \times 10^{-6}$ | 0·059 | 0·0575 | 71·85 | $118{\cdot}5 \times 10^{-6}$ | 0·0345 | 0·0337 | 0 |
| | 4 | 30 | 13 | 45·1 | 191 | 0·058 | 0·0565 | 75·75 | 122·2 | 0·0320 | 0·0313 | 0·5 |
| | 5 | 30 | 13·1 | 46·1 | 187 | 0·0565 | 0·0550 | 75·0 | 113·3 | 0·0330 | 0·0325 | 1·5 |
| | 7 | 30 | 12·9 | 47·72 | 180·5 | 0·054 | 0·0525 | 88·6 | 124 | 0·0360 | 0·0350 | 3·5 |
| | 10 | 00 | 12·8 | 49·5 | 174 | 0·0525 | 0·05125 | 88·0 | 125 | 0·0370 | 0·0360 | 6 |
| 2. | 9 | 00 | 13 | 55·55 | 155 | 0·0460 | 0·0450 | 61·3 | 138·6 | 0·0410 | 0·0405 | 17 |
| | 11 | 00 | 13·1 | 56·26 | 153 | 0·0455 | 0·0443 | 59·45 | 143 | 0·0420 | 0·0410 | 19 |
| | 3 | 00 | 13·1 | 57·8 | 149 | 0·0445 | 0·0435 | 59·45 | 143 | 0·0420 | 0·0410 | 23 |
| | 6 | 00 | 13 | 57·9 | 149 | 0·0445 | 0·0435 | 59·45 | 143 | 0·0420 | 0·0410 | 24 |
| | 9 | 00 | 13 | 58·0 | 148·5 | 0·0140 | 0·0430 | 59·0 | 144 | 0·0425 | 0·0415 | 29 |
| 3. | 3 | 30 | 12·8 | 58·2 | 148 | 0·0440 | 0·0430 | 59·0 | 144 | 0·0425 | 0·0415 | 35·5 |
| | 2 | 00 | 13 | 58·6 | 147 | 0·0435 | 0·0425 | 58·2 | 146 | 0·0430 | 0·042 | 46 |
| 4. | 11 | 36 | 12·9 | 58·6 | 147 | 0·0435 | 0·0425 | 58·25 | 146 | 0·0430 | 0·042 | 67·5 |
| | 7 | 25 | 13 | 59·0 | 146 | 0·0430 | 0·0420 | 58·65 | 145 | 0·0428 | 0·0418 | 75·5 |
| 5. | 11 | 00 | 13·1 | 59·4 | 145 | 0·0430 | 0·0420 | 58·45 | 145·5 | 0·0429 | 0·0419 | 91 |
| | | | | | Titrimetrisch: | 0·0431 | | | | 0·0430 | | |

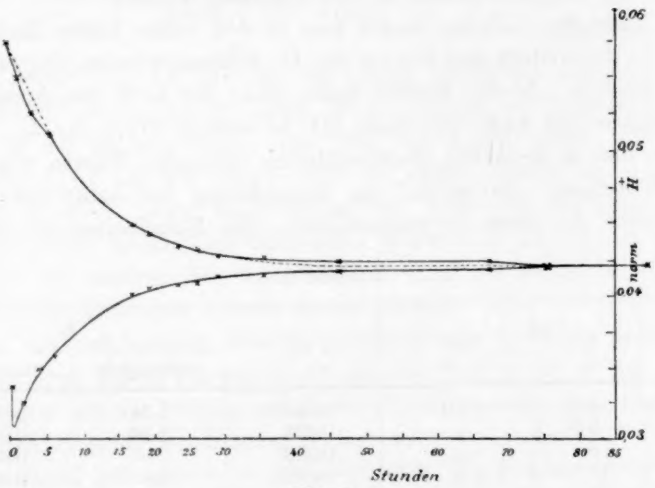



Fig. 2.

Der Anschaulichkeit halber habe ich die Werte von $C_{HJ}$ als Ordinaten, die der Zeit als Abscissen in eine Kurventafel eingetragen (Fig. 2). Das Gleichgewicht liegt ganz unzweifelhaft bei 0·043 normal. Bei dieser Jodwasserstoffsäure sind Wasserstoff und Silber gleich edel, denn keines verdrängt das andere.

Durch eine Diskrepanz, die sich später zwischen den weiter unten beschriebenen elektrometrischen Versuchen und diesen herausstellte, veranlasst, nahm ich später in Aachen mit anderen Reagenzien noch einen Testversuch vor, um der Richtigkeit obiger Bestimmungen ganz sicher zu sein. Wasser mit Jodwasserstoff unter Wasserstoffatmosphäre ergab in fünf Tagen eine 0·01-norm. Lösung. 0·03-norm. Lösung mit Jodsilber und Wasserstoff geschüttelt ergab in sechs Tagen 0·041-norm. Lösung, und 0·05-norm. ergab mit sehr viel Silber digeriert in vier Tagen eine 0·043-norm. Lösung.

Nach obiger Tabelle sind nun in unsere beiden Gleichungen:

$$k_1 = \frac{2\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{c_2}{c_0} - \operatorname{arc\,tg}\frac{c_1}{c_2}\right) + \ln\frac{(c_2 - c_0)(c_1 + c_0)}{(c_2 + c_0)(c_1 - c_0)}}{4c_0(t_2 - t_2)} \quad \text{(II)}$$

und:

$$k_1 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \ln\frac{c_1^2 - c_0^2}{c_2^2 - c_0^2} \quad \text{(III)}$$

je zwei zusammengehörige Werte von $c$ und $t$ einzusetzen, sowie für $c_0$ der Wert 0·042 (= 0·043 $HJ$-Konzentration), der durch die letzte Bestimmung als derjenige Wert der $H$-Ionenkonzentration gefunden ist, bei dem die fragliche Reaktion zum Stillstand kommt.

In folgenden Tabellen findet man in den ersten beiden Reihen die Zeiten, in der dritten und vierten die $H^{\cdot}$-Konzentrationen, die zu diesen Zeiten gehören. In der fünften Reihe steht der nach Gleichung II, in der sechsten der nach Gleichung III berechnete Wert für $k_1$, wie er sich aus den in derselben Horizontalreihe stehenden Werten von $t_1$, $t_2$, $c_1$, $c_2$ berechnet. Es ist bei der Ausrechnung der natürliche in den Logarithmus der Basis 10 umgerechnet. Die Einzelheiten der ziemlich

Tabelle 4.

| $t_1$ | $t_2$ | $c_1$ | $c_2$ | $k_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Gleichung II | Gleichung III |
| 0·5 | 1·5 | 0·0313 | 0·0325 | 1·34 | 0·0508 |
| 0·5 | 3·5 | „ | 0·035 | 1·16 | 0·0623 |
| 0·5 | 6 | „ | 0·036 | — | 0·0444 |
| 0·5 | 17 | „ | 0·0405 | 0·8 | 0·0606 |
| 0·5 | 19 | „ | 0·041 | — | 0·0605 |
| 0·5 | 23 | „ | 0·041 | — | 0·0487 |
| 0·5 | 26 | „ | 0·041 | — | 0·0431 |
| 0·5 | 29 | „ | 0·0415 | 0·78 | 0·0506 |
| 0·5 | 35·5 | „ | 0·0415 | 0·61 | 0·0406 |
| 3·5 | 23 | 0·035 | 0·041 | — | 0·0403 |
| 1·5 | 26 | 0·313 | 0·041 | 0·605 | — |
| | | | | | Mittel 0·0502 |

umständlichen Rechnung mögen fortbleiben. Tabelle 4 bezieht sich auf den unteren Zweig der Kurve, d. h. auf die Reaktion:

$$AgJ + H \rightleftarrows HJ + Ag$$

von links nach rechts.

Für den oberen Zweig der Kurve, also für die Reaktion:

$$Ag + HJ \rightleftarrows AgJ + H$$

lautet die analoge Tabelle 5:

Tabelle 5.

| $t_1$ | $t_2$ | $c_1$ | $c_2$ | $k_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Gleichung II | Gleichung III |
| 0 | 0·5 | 0·0575 | 0·0565 | 0·92 | 0·0743 |
| 0 | 1·5 | „ | 0·055 | 0·775 | 0·0673 |
| 0 | 3·5 | „ | 0·0525 | 0·71 | 0·0633 |
| 0 | 6 | „ | 0·05125 | 0·585 | 0·0489 |
| 0 | 17 | „ | 0·045 | 0·54 | 0·0523 |
| 0 | 23 | „ | 0·0435 | 0·63 | 0·0441 |
| 0 | 26 | „ | 0·0435 | 0·55 | 0·048 |
| 0 | 29 | „ | 0·043 | 0·58 | 0·039 |
| 0 | 35·5 | „ | 0·043 | 0·476 | 0·0395 |
| 0 | 44 | „ | 0·0425 | 0·46 | 0·0269 |
| 0 | 67·5 | „ | 0·0425 | 0·31 | 0·0426 |
| 3·5 | 23 | 0·0525 | 0·0435 | — | |
| | | | | | Mittel **0·0488** |

Die Werte von $k_1$, die aus der ersten Gleichung berechnet sind, zeigen deutlich einen „Gang", indem sie im Verlauf der Reaktion kleiner werden in der unteren Kurve, die, wie wir später sehen, überhaupt zuverlässiger ist als die obere. In der oberen Kurve ist der Gang nicht so deutlich, aber doch vorhanden. Aber die Mittelwerte der Konstanten sind verschieden bei beiden Kurven, in der oberen beträgt er 0·8, in der unteren 0·6, was durchaus nicht zu verstehen wäre, da beide Kurven demselben Gesetz folgen müssen.

Die aus der zweiten Gleichung berechneten $k_1$-Werte schwanken in der unteren Kurve unregelmässig um den Wert 0·05, in der oberen Kurve zeigen sie am Anfang und Ende allerdings auch einen Gang, der aber durch folgende Überlegung erklärt wird.

Berechnet man aus $k_1 = 0·05$ rückwärts die Konzentrationen, die zu bestimmten Zeiten gehören, und trägt die so gefundenen Werte in Fig. 3 ein, so erhält man eine Kurve, punktiert gezeichnet, die für den unteren Teil gar nicht aus der nach den beobachteten Punkten gezogenen herausfällt, beim oberen Teil für die mittlere Strecke ebenfalls mit der gefundenen gleich verläuft, für die obere Strecke jedoch höher, für die untere tiefer liegt als die gefundene. Betrachtet man

die untere Kurve beim Beginn, so sieht man, dass hier die Konzentration zunächst entgegen aller Erwartung fällt. Der Einfluss, welcher dieses Fallen im ersten Moment bewirkt, wird in der oberen Kurve im ersten Augenblick ein beschleunigtes Tempo der Reaktion hervorrufen. Diese Unregelmässigkeit ist bei beiden Kurven leicht durch Sauerstoffanwesenheit zu erklären. Die festen Substanzen enthalten vor dem Einfüllen Luft, besonders enthält das platinierte Silber sehr viel Sauerstoff. Auch die Wasserstoffatmosphäre wird, wenn auch vor dem Beginn des Schüttelns ein starker Wasserstoffstrom hindurchgetrieben ist, nicht ganz frei von Sauerstoff sein. Sauerstoff zersetzt aber stark und schnell die Jodwasserstoffsäure, und das entstehende Jod wird sofort von dem Silber zu Jodsilber aufgenommen. Es muss also im ersten Moment in der Reaktion:

$$HJ + Ag \underset{\rightarrow}{=} AgJ + H$$

die $HJ$-Konzentration schneller fallen, als der kinetischen Formel entspricht, in der Reaktion:

$$AgJ + H \underset{\rightarrow}{=} HJ + Ag$$

zunächst fallen, statt zu steigen.

Die Unregelmässigkeit am Ende der oberen Kurve ist durch Bedeckung des reagierenden Silbers mit Jodsilber und die dadurch hervorgerufene teilweise Entziehung des Silbers aus dem reaktionsfähigen Gemisch zu erklären. Auf gleiche Weise erklärt es sich auch, dass bei dem Versuch I die obere Kurve das Gleichgewicht lange nicht erreichte, sondern die Reaktion bei der Jodwasserstoffsäure 0·086 zum Stillstand kam, während in der unteren Kurve das Gleichgewicht erreicht wurde. Bei Versuch II hörte die Reaktion bei 0·05 normal aus demselben Grunde auf und musste deshalb unterbrochen werden. Die Reaktion des $AgJ$ kann durch analoge Verhältnisse natürlich nicht beeinflusst werden, weil es löslich ist und deshalb das in Lösung befindliche verbrauchte Jodsilber durch das feste nachgeliefert wird.

Es erübrigt nun noch, die zweite Konstante $k_2$ zu bestimmen. Ausserdem haben wir bei der Berechnung von $k_1$ angenommen, dass das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ gleich der Gleichgewichtskonstanten $K$, d. h. gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der reagierenden Substanzen beim Gleichgewicht $\left(= \frac{c_{Ag^\cdot}}{c_{H^\cdot}}\right)$ ist, eine Annahme, die theoretisch wohl begründet ist, die wir aber bei der Ausrechnung von $k_1$ und $k_2$ entbehren

können. Berechnen wir $k_1$ und $k_2$ ohne Zuhilfenahme dieser Voraussetznng, so liefert die Prüfung, ob $\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{Ag^\cdot}}{c_{H^\cdot}}$ ist, einen neuen Beweis der Richtigkeit unserer Gleichungen.

Wenn wir auf die Gleichung:

$$V = \frac{dc}{dt} = k_1 c - k_2 \frac{a^2}{c}$$

zurückgehen, können wir $k_1$ und $k_2$ dadurch bestimmen, dass wir an zwei verschiedenen Stellen die Geschwindigkeit messen, die dazu gehörigen Werte von $c$ und $t$ einsetzen und aus den zwei so erhaltenen Gleichungen die beiden Unbekannten $k_1$ und $k_2$ berechnen.

Die Geschwindigkeit $\left(\frac{dc}{dt}\right)$ wurde für verschiedene Punkte beider Kurven durch Messung des Winkels, den die an die Kurve bei $c$ gelegte Tangente mit der Abscisse bildet, ermittelt, wobei die Stellen natürlicherweise ausser Acht gelassen wurden, an denen oben erwähnte Unregelmässigkeiten der oberen Kurve sich geltend machten. Folgende Tabelle enthält die so gefundenen Geschwindigkeiten von beiden Kurven.

Tabelle 6.

| Nr. | $c$ | $\frac{dc}{dt} = V$ |
|---|---|---|
| 1 | 0·0563 | 0·00131 |
| 2 | 0·053 | 0·00095 |
| 3 | 0·0505 | 0·000786 |
| 4 | 0·0486 | 0·000541 |
| 5 | 0·0471 | 0·000468 |
| 6 | 0·046 | 0·000316 |
| 7 | 0·045 | 0·000209 |
| 1ª | 0·0348 | 0·000652 |
| 2ª | 0·0385 | 0·000423 |
| 3ª | 0·0398 | 0·000328 |
| 4ª | 0·0406 | 0·00026 |
| 5ª | 0·0417 | 0·000148 |
| 6ª | 0·0421 | 0·0001055 |

Durch Kombination je zweier zusammengehöriger Horizontalreihen der Tabelle kann man $k_1$ und $k_2$ leicht berechnen. Aus den Gleichungen

$$V_1 = k_1 c_1 - k_2 \frac{a^2}{c_1}$$

$$V_2 = k_1 c_2 - k_2 \frac{a^2}{c_2}$$

ergiebt sich durch eine einfache Rechnung:

$$a^2 k_2 = \frac{(V_1 c_2 - V_2 c_1) c_1 . c_2}{(c_1 - c_2)(c_1 + c_2)}.$$

$$k_1 = \frac{V_1 c_1 - V_2 c_2}{(c_1 - c_2)(c_1 + c_2)}.$$

$a$ ist nach wie vor die Löslichkeit des Jodsilbers in reinem Wasser, also eine Konstante. Folgende Tabelle enthält nun die mit Hilfe dieser Gleichungen aus je zwei Horizontalreihen der Tabelle 6, deren Nummern in der ersten Vertikalkolumne der Tabelle notiert sind, berechneten Werte für $k_1$ und $k_2 . a^2$.

Tabelle 7.

| Kombiniert aus | $k_1$ | $a^2 . k_2$ |
|---|---|---|
| Nr. 1 und 3 | 0·0550 | 0·0000990 |
| 1 „ 4 | 0·0585 | — |
| 3 „ 5 | 0·0528 | 0·0000977 |
| 5 „ 7 | 0·0680 | 0·0001220 |
| 2 „ 5 | — | 0·0000845 |
| 2 „ 4 | 0·0546 | 0·0001005 |
| 3 „ 6 | — | 0·0001070 |
| 4 „ 6 | 0·0482 | — |
| 1a „ 3a | 0·0500 | 0·0000887 |
| 3a „ 5a | 0·0430 | 0·0000825 |
| 2a „ 4a | 0·0339 | 0·0000679 |
| 4a „ 6a | 0·0510 | 0·0000910 |
| 3a „ 6a | — | 0·0000893 |
| 1a „ 2a | — | 0·0000903 |
| 2a „ 5a | 0·0395 | — |
| 4 „ 4a | 0·0514 | 0·0000962 |
| Mittel | **0·0505** | **0·0000934** |

Aus Tabelle 4 und 5 hatte sich als Mittelwert etwa 0·05 ergeben, was mit dem hier gefundenen Wert 0·0505 ausserordentlich gut stimmt.

Man kann die Konstanz von $k_1$ und $k_2$ in Anbetracht der Unhomogenität des Systems und des Widerstrebens, mit dem sich die Metalle in festem Zustande derartigen Messungen fügen, als eine recht gute betrachten.

Nun ist noch die Gleichgewichtskonstante zu berechnen.

Nach dem gefundenen Gleichgewicht soll $K = \frac{c_{Ag\cdot}}{c_{H\cdot}} = \frac{a^2}{c_0^2} = \frac{a^2}{(0{\cdot}042)^2}$ sein. Aus den durch die Geschwindigkeitsbestimmungen gefundenen Werten ergiebt sich:

$$\frac{k_1}{a^2 k_2} = \frac{0.0505}{0.0_4\,934} = \frac{1}{0.00185}.$$

Nun ist $\sqrt{0.00185} = 0.043$, also:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a^2}{0.00185} = \frac{a^2}{(0.043)^2}.$$

Dies ist eine Übereinstimmung, wie man sie nicht besser wünschen kann.

Rechnet man $k_1$ und $k_2$ nach der anderen Gleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c_H{}^2 + k_2 c_{Ag}{}^2$$

aus, so wird der Quotient $\frac{k_1}{a^4 k_2} = \frac{1}{7.8} \cdot 10^5$, während er der Theorie nach $\frac{1}{3.1} \cdot 10^6$ werden sollte. Es ist also hieraus zu schliessen, dass der Wasserstoff für die Reaktionen als $H_1$, nicht als $H_2$ in Rechnung zu setzen ist.

## Freie Energie der Reaktion.

Die van't Hoffsche Energiegleichung für eine Reaktion

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 \rightleftarrows n_3 a_3 + n_4 a_4$$

lautet bekanntlich, wenn wir mit $p_1$ $p_2$ $p_3$ und $p_4$ die osmotischen Drucke der Salze in dem Augenblicke bezeichnen, wo wir die freie Energie berechnen wollen, und $po_1$ $po_2$ $po_3$ und $po_4$ die Drucke derselben beim Gleichgewicht:

$$\int_A^0 dA = RT\left(n_1 \int_{p_1}^{po_1} \frac{dp_1}{p_1} + n_2 \int_{p_2}^{po_2} \frac{dp_2}{p_2} - n_3 \int_{p_3}^{po_3} \frac{dp_3}{p_3} - n_4 \int_{p_4}^{po_4} \frac{dp_4}{p_4}\right) \quad . \; . \; [a]$$

oder integriert und für die Drucke $p$ die Konzentrationen $c$ eingesetzt:

$$-A = RT\left(\ln \frac{c_{o_1}^{n_1}\, c_{o_2}^{n_2}}{c_{o_3}^{n_3}\, c_{o_4}^{n_4}} + \frac{c_3^{n_3}\, c_4^{n_4}}{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}\right).$$

Wenden wir die Formel auf einen dem unseren analogen Fall an, d. h. auf ein Gleichgewicht zwischen zwei einwertigen Metallen und ihren Salzen mit irgend einem, aber gemeinsamen Anion $X$:

$$M_1 + M_2 X \rightleftarrows M_1 X + M_2, \qquad [a']$$

so wird $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$, und da die Konzentrationen der festen Metalle, d. h. ihre aktiven Massen als konstant zu betrachten sind, so werden die Glieder in der Gleichung $[a]$, die die aktiven Massen der Metalle enthalten, gleich Null, und wenn wir $[M_1 X]$ und $[M_2 X]$, resp.

$[M_1X]_0$ und $[M_2X]_0$ die aktiven Massen der Salze $M_1X$ und $M_2X$ an dem betrachteten Punkt der Reaktion, resp. beim Gleichgewicht nennen, erhalten wir:

$$A = RT \ln \frac{[M_2X]_0 \; [M_1X]}{[M_1X]_0 \; [M_2X]}.$$

Hierbei wird stillschweigend vorausgesetzt, dass die Metalle spurenweise in Lösung gehen und den Gasgesetzen gehorchen; wir können diese Voraussetzung entbehren. Die Reaktionsgleichung $[a']$ sagt aus, dass 1 Mol des Metalles $M_1$ in Lösung geht, während ein Mol des Metalles $M_2$ metallisch ausfällt. Für verdünnte Lösungen können wir also die Reaktionsgleichung schreiben:

$$M_1 + M^{\cdot}_2 \rightleftarrows M_2 + M^{\cdot}_1.$$

Wir schreiben jedem Metall eine Tendenz zu, sich zu ionisieren, oder, wie es auch wohl genannt ist, eine Affinität zum positiven Elektron. Bei der Reaktion im Sinne obiger Reaktionsgleichung wird die Arbeitsfähigkeit, die dem Metalle $M_1$ eigen ist, irgend eine Funktion der Affinität zum Elektron $(J_1)$ sein:

$$a_1 = f(J_1).$$

Nehmen wir an, dass die Affinität bei jedem Metall eine Konstante ist, so wird der Teil der Energieänderung während des Fortganges der Reaktion, der von den Metallen abhängt, gleich Null sein. Die Energie ist also nur eine Funktion der Ionenkonzentration und berechnet sich leicht nach Gleichung $[a]$ zu:

$$A = RT \ln \frac{c_0' \; c''}{c_0'' \; c'},$$

worin $c_0'$ und $c_0''$ wieder die Konzentrationen der Metallionen $M_1$ und $M_2$ beim Gleichgewicht, $c'$ und $c''$ die Konzentrationen derselben in dem Augenblick sind, für welchen wir die freie Energie der Reaktion berechnen wollen. Drücken wir die Energie in elektrischer Energie, in Volt aus, so lautet die Gleichung für Zimmertemperatur:

$$E = 0{\cdot}0577 \log^{10} \frac{c_0' \; c''}{c_0'' \; c'}. \qquad \text{(IV)}.$$

Dies ist aber nichts anderes als die bekannte Nernstsche Formel:

$$E = 0{\cdot}0577 \log^{10} \frac{P'}{P''} \cdot \frac{c''}{c'},$$

nur dass für das Verhältnis der Lösungstensionen $P'$ und $P''$ dasjenige der Ionenkonzentrationen beim Gleichgewicht eintritt, eine Beziehung, die von Nernst[1]) bereits 1897 aufgestellt wurde:

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 539–542 (1897).

$$P' : P'' = c_0' : c_0''.$$

Handelt es sich um Metalle beliebiger Wertigkeit, z. B. von den Wertigkeiten $n_1$ und $n_2$, so erhalten wir:

$$\sqrt[n_1]{P'} : \sqrt[n_2]{P''} = \sqrt[n_1]{c_0'} : \sqrt[n_2]{c_0''}.$$

Das Verhältnis der Lösungstensionen zweier Metalle ist in demselben Lösungsmittel konstant, ist unabhängig von dem Anion, welches an der elektromotorisch wirksamen Reaktion teilnimmt. Folglich müssen alle Reaktionen, in denen irgend zwei Metalle $A$ und $B$ um ein Anion konkurrieren, dann das Gleichgewicht erreichen, wenn das Verhältnis der Ionenkonzentrationen der Metalle $A$ und $B$ auf einen durch die elektromotorische Kraft der beiden Metalle in an ihren Ionen normalen Lösungen bestimmten Wert gekommen ist, d. h. alle Reaktionen, in denen zwei Metalle um irgend ein beliebiges Anion konkurrieren, kommen zu dem gleichen, den beiden Metallen eigentümlichen Gleichgewichtszustand.

Was für die Metalle gilt, muss natürlich auch für die Metalloide gelten. Zwei Anionen, die um ein Kation konkurrieren, werden ebenfalls zu einem von der Natur des Kations unabhängigen Gleichgewicht kommen. Man wird so zu einer Tabelle gelangen, aus der sich die freie Energie des Ersatzes eines Metalles durch ein anderes oder eines Metalloides durch ein anderes direkt ablesen lässt. Auch werden sich Schlüsse auf die freie Energie der direkten Vereinigung von Metall und Metalloid ziehen lassen.

Betrachten wir eine Reaktion:

$$M_1 + M_2X = M_1X + M_2,$$

bei welcher das eine der beiden Metallsalze so schwerlöslich ist, dass die Konzentration desselben gegen die des anderen Salzes als additives Glied vernachlässigt werden kann, so vereinfacht sich Gleichung (IV). Nennen wir die Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser $a$, so ist, wenn das Salz als völlig dissociiert betrachtet werden kann, was bei allen schwerlöslichen Metallsalzen der Fall ist, die Konzentration der Ionen des Salzes ebenfalls gleich $a$, ihr Produkt:

$$[M_1^{\cdot}][X'] = a^2. \qquad \text{(b)}$$

Durch Zusatz des anderen Metallsalzes $M_2X$ wird aber die Dissociation und somit die Löslichkeit des Salzes zurückgedrückt, immer aber bleibt nach dem Massenwirkungsgesetz Gleichung (b) von Bestand.

Ist nun die Konzentration des Metallsalzes $M_2X$ gross gegen $a$, jedoch noch klein genug, dass wir eine nahezu völlige Dissociation annehmen können, so können wir die Menge derjenigen $X$-Ionen, die aus $M_1X$ stammen, gegen die aus $M_2X$ stammenden vernachlässigen und können:

$$[X'] = c$$

setzen, worin $c$ die Konzentration von $M_2X$ bedeutet. Wir erhalten also in Verbindung mit Gleichung (b):

$$[M_1^{\cdot}] = \frac{a^2}{c}.$$

Gleichung (IV) nimmt somit die einfache Form an:

$$E = 0{\cdot}0577 \log \frac{a^2 c''.c''}{a^2 c_0''.c_0''},$$

oder:

$$E = 0{\cdot}1154 \log \frac{c}{c_0}. \qquad \text{(V)}$$

In Worten: In allen Reaktionen, bei denen ein Metall aus der Lösung eines seiner Salze durch ein anderes gleichwertiges Metall ausgefällt wird und eines der beiden Metallsalze so schwer löslich ist, dass seine Konzentration als additives Glied gegen diejenige des anderen Metallsalzes vernachlässigt werden kann, ist die freie Energie der Reaktion, oder die elektromotorische Kraft einer entsprechend aufgebauten Kette, gleich dem Logarithmus der Konzentration des löslicheren Salzes minus dem Logarithmus der Konzentration desselben beim Gleichgewicht, multipliziert mit der Gaskonstanten, der absoluten Temperatur, dividiert durch die halbe Wertigkeit der Metalle.

Noch eine weitere Folgerung lässt sich aus dem Vergleich der Nernstschen mit der van't Hoffschen Gleichung ziehen. Für 13° und einwertige Metalle lautet Gleichung (V):

$$E = 0{\cdot}1136 \log \frac{c}{c_0};$$

ferner ist nach der Nernstschen Formel:

$$E = 0{\cdot}0568 \log \frac{P_1}{P_2} + 0{\cdot}0568 \log \frac{c^2}{a^2},$$

$$E = \varepsilon' + 0{\cdot}1136 \log \frac{c}{a}.$$

Hierin ist $\varepsilon'$ die elektromotorische Kraft einer Metall I—Metall II-Kette in den normalen Lösungen ihrer Ionen:

$$0{\cdot}1136\left(\log \frac{c}{c_0} + \log \frac{a}{c}\right) = \varepsilon'$$

$$0{\cdot}1136 \log \frac{a}{c_0} = \varepsilon'. \qquad \text{(VI)}$$

D. h.: Kennen wir die elektromotorische Kraft zwischen zwei Metallen in ihren normalen Salzlösungen und die Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes des einen, so können wir daraus die Konzentration des anderen Metallsalzes beim Gleichgewicht berechnen. Wir können also z. B. aus der bekannten Löslichkeit des Brom-, resp. Chlorsilbers das Gleichgewicht zwischen Silber und Wasserstoff in Brom-, resp. Chlorwasserstoffsäure berechnen. $\varepsilon'$ bedeutet hier die elektromotorische Kraft zwischen Wasserstoff und Silber in normalen Lösungen ihrer Ionen und ist gleich 0·78 Volt. Die Löslichkeit des Bromsilbers ist nicht genau bekannt, die Angaben schwanken um $2 \times 10^{-6}$. Wir hätten also:

$$-0{\cdot}78 = 0{\cdot}1136 \log \frac{a}{c_0},$$

$$-6{\cdot}87 = \log \frac{a}{c_0} = \log \frac{2.10^{-6}}{c_0},$$

$$c = 14{\cdot}8.$$

In einer Bromwasserstoffsäurelösung von der Konzentration 14·8-normal würde also Silber und Wasserstoff im Gleichgewicht sein, ein Fall, der chemisch nicht zu verwirklichen ist. Die Löslichkeit des Chlorsilbers ist von Kohlrausch, Holleman und Goodwin in guter Übereinstimmung zu $1{\cdot}5.10^{-5}$-normal gefunden worden. Hier ist also:

$$\frac{c_0}{1{\cdot}5.10^{-5}} = 7{\cdot}4.10^{6},$$

$$c = 110.$$

Die Chlorwasserstoffsäurekonzentration von 110-normal ist natürlich noch viel weniger zu verwirklichen.

Die Löslichkeit des Jodsilbers ist, wie oben bereits bemerkt, ebenfalls unsicher. Sie möge deshalb mit Hilfe unserer Gleichung (VI) berechnet werden. Wir fanden oben, dass in Jodwasserstoffsäure Silber und Wasserstoff bei der Konzentration 0·042 der Jodionen bei 13° im Gleichgewicht sind: $c_0 = 0{\cdot}042$.

$E$ ist hier, wie im Falle des Chlors und Broms $-0{\cdot}78$ Volt, also:

$$-0{\cdot}78 = 0{\cdot}1136 \log \frac{a}{0{\cdot}042},$$

$$a = 0{\cdot}567.10^{-8}.$$

In der Litteratur angegeben wird für die Löslichkeit des Jodsilbers:

| | |
|---|---|
| $395 \quad . 10^{-8}$ | *Holleman* |
| $60 \quad . 10^{-8}$ | *Kohlrausch* |
| $1{\cdot}7 \ . 10^{-8}$ | *Goodwin* |
| $0{\cdot}97 . 10^{-8}$ | *Specketer.* |

Zur Prüfung unserer Gleichung (V):

$$E = 0{\cdot}1136 \log^{10} \frac{c}{c_0},$$

für die wir, wie oben gezeigt ist, die Nernstsche Formel

$$E = 0{\cdot}78 + 0{\cdot}0568 \log \frac{a^2}{c^2}$$

setzen können, habe ich die elektromotorischen Kräfte von Ketten des Typus:

$$Ag \mid AgJ + HJ \text{ --- } HJ \mid H_2$$

gemessen.

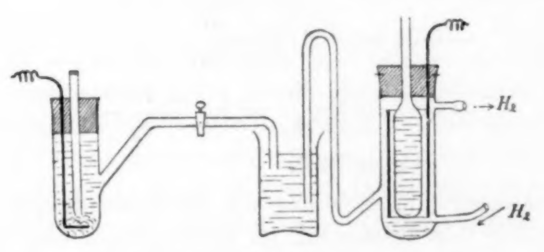



Fig. 3.

Die Anordnung, deren ich mich bediente, sei an der Hand der Fig. 3 beschrieben. Die Wasserstoffelektrode *H* besteht aus einem Reagensrohr, an welches drei Ansätze angeschmolzen sind. Der eine unten führt durch eine Waschflasche zum Wasserstoffentwickelungsapparat *W*; der zweite, oben, durch den der Wasserstoff entweicht, wird mit einem langen dünnen Gummischlauch versehen, damit die Diffusion des Sauerstoffs in das Reagensrohr möglichst vermieden wird; der dritte Ansatz, unten, führt zu der anderen Elektrode und ist nach unten gebogen, damit keine Wasserstoffbläschen hineinsteigen können. In das Reagensrohr passt leicht ein Rohr aus dünnem Platinblech, gut platiniert, mit einem Platindraht, der durch den Stopfen, der das Ganze schliesst, hinausführt. In das Platinrohr hinein passt wiederum ein Verdränger, d. i. ein leerer Glaskolben, der dazu dient, die Flüssigkeitsmenge in der Elektrode möglichst zu verkleinern. Dieser Verdränger, der von Dolezalek vorgeschlagen ist, gewährleistet eine ausserordentlich schnell zu erreichende und lange sich haltende Konstanz der Wasserstoffelektrode. Von dem dritten Rohr führt eine Flüssigkeitssäule, entweder direkt oder durch ein mit einer indifferenten Salzlösung ge-

füllles Becherglas zu der Silberelektrode *A*. Die Flüssigkeitssäule ist nicht zu kurz zu wählen, damit die Diffusion von *A* nach *H* möglichst erschwert wird, und enthält aus diesem Grunde noch einen weitgebohrten Glashahn, der nur während der Messung geöffnet ist. Die Silberelektrode befindet sich in einem Reagensrohr mit einem Ansatz, der mit der erwähnten Flüssigkeitssäule in Verbindung steht; der Silberdraht *S* führt durch den Gummistopfen zu dem Gemenge von Silberschwamm und Jodsilber, das den Boden bedeckt. Ein Rohr, das sich durch eine Gummikappe schliessen lässt, ist noch angebracht, um eventuell Stickstoff zur Verdrängung des chemisch aktiven Sauerstoffs einzuleiten. Die ganze Einrichtung lässt sich in Eis, kaltes oder warmes Wasser stellen, wenn bestimmte Temperaturen erwünscht sind.

Zu den ersten Messungen wurden beide Gefässe mit der Jodwasserstoffsäure von bestimmter Konzentration gefüllt, zum Gefäss *A* ein Tropfen ganz verdünnter Silbernitratlösung hinzugefügt, um die Flüssigkeit möglichst schnell mit Jodsilber zu sättigen, und Silberschwamm und Jodsilber dazu geworfen. Das Silbernitrat ist natürlich in so geringer Menge gewählt, dass kaum eine Trübung merkbar ist, dass also die *HJ*-Konzentrationsabnahme unwesentlich ist. Durch *H* wurde Wasserstoff geleitet und die elektromotorische Kraft dieses Elements nach der Poggendorffschen Nullmethode gemessen. Als Nullinstrument diente ein stehendes d' Arsonval-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $10^{-7}$. Als Stromquellen benutzte ich zwei Telegraphenakkumulatoren, die bei richtiger Behandlung eine bemerkenswerte Konstanz besitzen; sie wurden mit einem Weston-Normalelement geaicht, mit ihnen wurde ein Siemenssches Galvanometer geaicht und mit diesem die Spannung der Akkumulatoren dauernd kontrolliert. Mit Hilfe einer guten Lupe ist eine grosse Genauigkeit der Ablesung auf beiden Instrumenten zu erreichen; am Torsionsgalvanometer, an dem ein Skalenteil 0·01 Volt anzeigt, ist $^1/_{1000}$ Volt noch ziemlich genau zu ermitteln, so dass, da die Spannung der nebeneinandergeschalteten Akkumulatoren 1·9 Volt beträgt, kein grösserer Fehler als $0{\cdot}5\,^0/_{00}$ eingehen kann, der für diese Messungen vollständig zu übergehen ist.

Die Konstanz der Wasserstoffelektrode in Jodwasserstoffsäurelösung liess zunächst zu wünschen übrig. Zwar stimmten die zu verschiedenen Zeiten gemessenen elektromotorischen Kräfte der Ketten gleicher Konzentration sehr gut miteinander überein, während der Wasserstoffstrom die Säure durchperlte, doch sank die Spannung schnell, wenn derselbe unterbrochen wurde, bis zu einem bestimmten Wert, um dann langsamer zu fallen. Um die Elektrode zu prüfen, mass ich Ketten

des Typus:

$$Ag \mid \underset{c_1}{AgNO_3} + 0{\cdot}1\text{-norm. } KNO_3 - 0{\cdot}1\, KNO_3 - 0{\cdot}1\, KNO_3 + \underset{c_2}{H_2SO_4} \mid H_2.$$

Die so erhaltenen Werte wurden nach der Nernstschen Formel unter Berücksichtigung ihres Dissociationsgrades und dessen Zurückdrängung in der Silberelektrode durch die Anwesenheit des $KNO_3$ berechnet. Ich fand bei etwa 18° die Werte 0·776 0·781 0·78 und 0·779, d. h. im Mittel den bekannten Wert 0·78. Hierbei war das Verhalten der Elektrode ein anderes; sie blieb auch nach Unterbrechung des Wasserstoffstromes lange genug konstant, um mehrere Messungen zu machen. Sodann mass ich Ketten des Typus:

$$Ag \mid AgNO_3 + KNO_3 - KNO_3 - KNO_3 + HJ \mid H_2$$

und fand im Durchschnitt 0·798 Volt, d. h. 0·018 Volt mehr als bei der Schwefelsäure. Auch hier zeigte sich nach Schluss des Wasserstoffstromes das erwähnte schnelle Sinken.

In der folgenden Tabelle stehen unter $c$ die Konzentrationen der Jodwasserstoffsäure, unter $E_{\text{ber.}}$ die nach der Formel:

$$E = 2.0{\cdot}0568 \log^{10} \frac{c}{c_0}$$

also für 13° berechneten ($c_0$ ist wie oben 0·042-norm.), $E_{\text{gef.}}$ die während des Wasserstoffdurchleitens gefundenen, und unter $E'_{\text{gef.}}$ die nach kurzer Zeit nach Schluss des Wasserstoffstromes ermittelten Werte der elektromotorischen Kraft der Kette:

$$Ag \mid AgJ + HJ - HJ \mid H_2.$$

Tabelle 8.

| $c$ | $E_{\text{ber.}}$ | $E_{\text{gef.}}$ | $E'_{\text{gef.}}$ | $E_{\text{gef.}} - E_{\text{ber.}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·0144 | + 0·0532 Volt | + 0·072 | + 0·05 | 0·0188 |
| 0·0168 | + 0·0456 | + 0·0687 | — | 0·0231 |
| 0·028 | + 0·0213 | + 0·042 | — | 0·0207 |
| 0·03 | + 0·0183 | + 0·039 | + 0·02 | 0·0207 |
| 0·04 | + 0·0036 | + 0·0237 | + 0·002 | 0·0201 |
| 0·043 | 0·0 | + 0·0194 | — | 0·0194 |
| 0·054 | — 0·0105 | + 0·0095 | — 0·01 | 0·0200 |
| 0·058 | — 0·0142 | + 0·0055 | — | 0·0197 |
| 0·066 | — 0·0216 | — 0·0002 | — 0·02 | 0·0201 |
| 0·0685 | — 0·0227 | — 0·003 | — | 0·0198 |
| 0·079 | — 0·0295 | — 0·0107 | — | 0·0188 |
| 0·0985 | — 0·04 | — 0·02 | — | 0·0200 |
| 0·13 | — 0·0543 | — 0·035 | — 0·053 | 0·0193 |
| 0·135 | — 0·0557 | — 0·0355 | — | 0·0203 |
| 0·159 | — 0·0629 | (— 0·0563) | — 0·061 | (0·0064) |
| 0·167 | — 0·065 | — 0·0466 | — 0·0667 | 0·0194 |

Mittel 0·02 Volt

In Fig. 4 ist die Normalität der Jodwasserstoffsäure als Abscisse, die Spannung als Ordinate eingetragen. Die ausgezogene Kurve bezeichnet den Lauf der elektromotorischen Kräfte, die beobachtet wurden; die punktierte Kurve ist die nach der Formel:

$$E = 2RT \ln \frac{c}{c_0}$$

berechnete. Die bei letzterer durch Kreuze markierten Werte sind diejenigen, die ich an der Stelle beobachtete, wo der vorhin erwähnte Abfall der elektromotorischen Kraft sich zu verlangsamen schien. Leider ist es mir nicht bei allen Konzentrationen gelungen, diesen Punkt zu

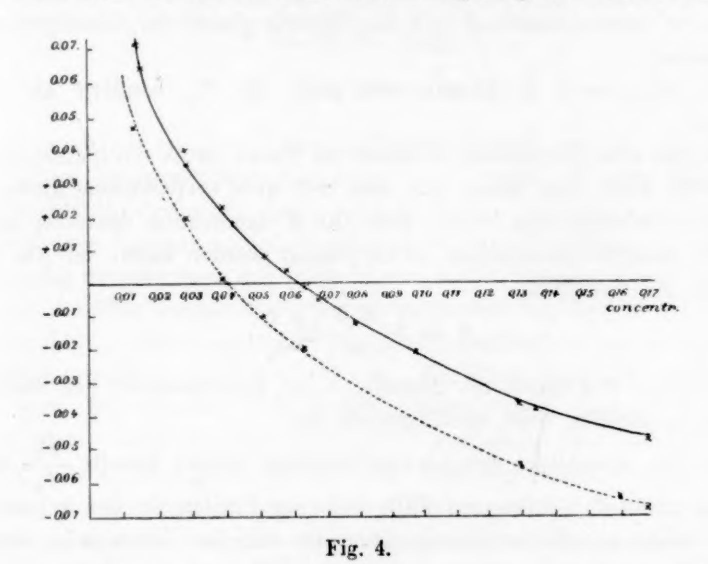



Fig. 4.

fixieren, doch scheinen hier die richtigen Werte vorzuliegen, da sie mit der Theorie gute Übereinstimmung zeigen. Die während des Wasserstoffdurchleitens gefundenen Werte sind alle zu gross, und zwar alle um den gleichen Wert 0·02 Volt, denselben Wert, um den die Silber-Wasserstoffkette in Jodwasserstoffsäure höher war als die Silber-Wasserstoffkette in Schwefelsäure. Leider konnte ich aus den bisherigen Versuchen, die ich in der Richtung, den Grund dieses Abfalls kennen zu lernen, machte, noch keinen Schluss auf denselben ziehen. Der Sinn der Abweichung liegt so, als wäre der Druck des Wasserstoffs in der Elektrode während des Wasserstoffdurchleitens zu hoch, der nach Schluss des Wasserstoffstromes zuerst schnell bis zum Atmosphärendruck, dann langsamer zu niedrigerem Drucke abnimmt.

**Zusammenfassung.**

1. Es gelang, das Gleichgewicht zwischen einem Metall und Wasserstoff, d. h. ein der Auflösung eines Metalles in Säuren entsprechendes Gleichgewicht chemisch zu bestimmen. Das Gleichgewicht der Reaktion:

$$Ag^{\cdot} + H \rightleftarrows H^{\cdot} + Ag$$

in Jodwasserstoffsäure wurde von beiden Seiten durch Schüttelversuche erreicht und bei einer Jodwasserstoffkonzentration von 0·043 normal gefunden.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k_2$ der Reaktion wurden in beiden Richtungen übereinstimmend gefunden; das Verhältnis derselben ist übereinstimmend mit der Theorie gleich der Gleichgewichtskonstanten.

3. Wasserstoff in Lösung tritt nicht als $H_2$, sondern als $H$ in Aktion.

4. Bei allen Reaktionen, in denen ein Metall durch ein gleichwertiges ausgefällt wird, von denen das eine mit dem vorhandenen Anion ein so schwerlösliches Salz bildet, dass die Konzentration desselben gegen die des anderen Metallsalzes vernachlässigt werden kann, ist die freie Energie der Reaktion:

$$A = 2\frac{R.T}{n}\ln\frac{c}{c_0},$$

worin $n$ die Wertigkeit der Metalle, $c$ die Konzentration des löslichen Salzes, $c_0$ dieselbe beim Gleichgewicht ist.

5. Das Verhältnis der Lösungstensionen zweier Metalle $\frac{P_1}{P_2}$ steht in dem unter 4. präzisierten Falle mit der Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes $a$ und der Konzentration des löslichen Salzes beim Gleichgewicht $c_0$ durch die Gleichung $\frac{P_1}{P_2} = \frac{a^2}{c_0^{\,2}}$ in Beziehung.

6. Alle Reaktionen, bei denen zwei Metalle um ein Anion konkurrieren, kommen zu dem gleichen, vom Anion unabhängigen, den Metallen eigentümlichen Gleichgewichtszustand.

7. Die Löslichkeit des Jodsilbers fand sich zu $0{\cdot}567 \times 10^{-8}$.

# Über eine Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper.

Von

**Rudolf Schenck.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter den dimorphen Körpern unterscheidet bekanntlich O. Lehmann zwei Arten, die enantiotropen und die monotropen. In aller Kürze sei auf die Verschiedenheiten dieser beiden Gruppen hingewiesen. Bei den enantiotropen Körpern sind die beiden dimorphen Modifikationen beliebig in einander überführbar. Am Schwefel sind die Verhältnisse genau studiert. Bei gewöhnlicher Temperatur geht der monokline Schwefel in den rhombischen über, während man im Dampfbade umgekehrt den rhombischen in den monoklinen verwandeln kann. Zwischen diesen Temperaturen liegt eine, bei welcher beide Modifikationen neben einander bestehen können, ohne dass eine Umwandlung in dem einen oder anderen Sinne erfolgt. Diese Gleichgewichtstemperatur führt den Namen Umwandlungstemperatur oder Umwandlungspunkt. Nennen wir die beiden isomeren Formen $A$ und $B$, und geht unterhalb des Umwandlungspunktes $A$ in $B$ über, ist also $B$ die stabile, $A$ die metastabile oder labile Modifikation, so kehrt sich oberhalb das Verhältnis um. Man kann also durch passende Wahl der Temperaturen ganz willkürlich die eine oder die andere Form erhalten.

Diese umkehrbare Überführung fehlt der Gruppe der monotrop-dimorphen Körper und ebenso der Umwandlungspunkt. Beispiele für diese Art der Dimorphie giebt es in grosser Zahl. An dieser Stelle sei das Benzophenon erwähnt und die Monochloressigsäure. Bei allen Temperaturen, bei welchen diese Körper im krystallisierten Zustande bestehen können, bleibt die eine Form die stabile, die andere die metastabile. Erhitzt man sie höher, so schmelzen sie, und jede Modifikation hat ihren besonderen Schmelzpunkt, und zwar ist der der stabilen stets der höhere.

Die beiden Arten von dimorphen Körpern sind nicht wesensverschieden voneinander; ob ein dimorpher Stoff enantiotrop oder monotrop ist, hängt lediglich von der Lage des Umwandlungspunktes zu den Schmelzpunkten der beiden Modifikationen ab. Liegen die Schmelztemperaturen höher als der Umwandlungspunkt, so haben wir enantiotrope, im anderen Falle monotrope Modifikationen[1]).

Die monotrop-dimorphen Körper schmelzen, ehe der Umwandlungspunkt erreicht wird, er entzieht sich also der direkten Beobachtung, und doch ist seine Kenntnis für eine vollständige Beschreibung der beiden Formen und für die Angabe der gegenseitigen Beziehungen derselben von besonderer Bedeutung. Bei dem Umwandlungspunkte wird ja die freie Energie der beiden Formen die gleiche, dort werden sie erst mit einander vergleichbar.

Da eine direkte Beobachtung des Punktes ausgeschlossen ist, so müssen wir uns nach Methoden umsehen, welche gestatten, ihn zu extrapolieren. Deren giebt es mehrere. Wenn wir uns gegenwärtig halten, dass der Umwandlungspunkt nichts anderes ist als der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven der beiden Modifikationen, so ergiebt sich sofort ein Weg, welcher zum Ziele führt. Kennen wir den Verlauf der Dampfdruckkurven unterhalb der Schmelzpunkte (vgl. Fig. 1), so können wir die Kurven über die Schmelzpunkte hinaus verlängern, ihr Schnittpunkt ist der Umwandlungspunkt.

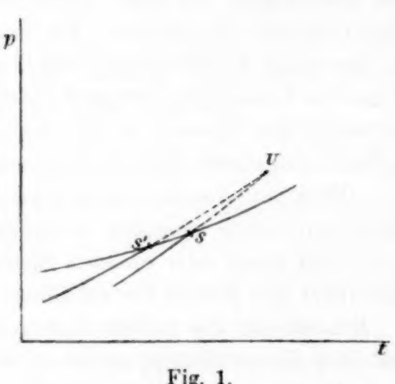



Fig. 1.

Auch die Löslichkeitskurven lassen sich in gleicher Weise zur Ermittelung des Umwandlungspunktes verwenden, sie schneiden sich ebenfalls im Umwandlungspunkt.

Doch die Bestimmung der Löslichkeit und vor allem die der Dampfdrucke erfordert komplizierte Hilfsmittel, zudem sind zur Feststellung des Verlaufes der Kurven eine ganze Reihe von Versuchen, welche noch dazu bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden müssen, erforderlich.

Es ist mir nun gelungen, auf einem anderen Wege das Ziel zu er-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 440 f. Schaum, Über die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift, Marburg 1897.

reichen und eine Beziehung aufzufinden, welche den Umwandlungspunkt mit leicht beobachtbaren Grössen in einfacher Weise verknüpft und der Berechnung zugänglich macht.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Schneider[1]) gezeigt, dass man enantiotrope Modifikationen künstlich durch Verlegung der Schmelzpunkte unter den Umwandlungspunkt — die Schmelzpunktsverlegung geschah durch Zusätze fremder Stoffe zum Schmelzfluss — in monotrope überführen kann. Das nebenstehende Diagramm (Fig. 2) stellt die Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der Konzentration des fremden Zusatzes im Schmelzfluss dar. Die Schmelzpunktskurven sind gerade Linien. Wenn der Zusatz in den auskrystallisierenden festen Körpern nicht gelöst wird, so schneiden sich die Schmelzpunktskurven im Umwandlungspunkt. Diesem Punkte $U$ entspricht eine ganz bestimmte Konzentration des gelösten Stoffes $u$. Ist die Konzentration kleiner als $u$, so zeigen die beiden krystallisierten Stoffe die Eigenschaften der Enantiotropie, ist sie grösser, so bekommen wir die Erscheinungen der Monotropie.

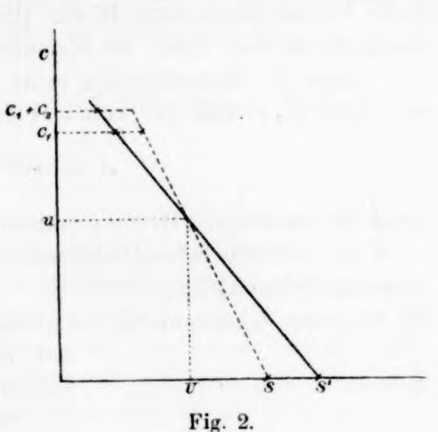


Fig. 2.

Wir wollen annehmen, es sei uns eine Flüssigkeit gegeben, mit dem Zusatz $c_1 > u$, aus welcher sich beim Abkühlen entweder die eine oder die andere Modifikation abscheidet, wie es in der zitierten Abhandlung beschrieben ist. Es sei nun die Aufgabe gestellt, den Umwandlungspunkt der beiden krystallisierten Formen zu bestimmen.

Wenn wir die Richtung der Geraden, welche die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Konzentration des Zusatzes darstellt, für beide Modifikationen kennen, so finden wir auch ohne weiteres deren Schnittpunkt, den Umwandlungspunkt. Die Geraden sind nun leicht festzulegen. Wir bestimmen die beiden Erstarrungspunkte für die Flüssigkeit mit dem Zusatz $c_1$, den wir übrigens nicht zu kennen brauchen. Wir erhalten so für jede Gerade einen Punkt. Um die Lage festzustellen, ist für beide noch die Kenntnis eines zweiten Punktes notwendig. Wir setzen zu dem Schmelzfluss eine gewogene Menge $c_2$ einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht und bestimmen dann die Schmelz-

[1]) Diese Zeitschr. 29, 546 ff. (1899).

punkte wieder. Nun lässt sich der Umwandlungspunkt ohne weiteres durch Konstruktion finden.

Diese Überlegung gilt nicht allein für die künstlichen monotropen Körper, sondern auch für die natürlichen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die beiden Modifikationen verschiedene Schmelzwärmen besitzen. Die metastabile Form, welche unter Wärmeentwickelung in die stabile übergeht, hat den grösseren Energieinhalt und daher die kleinere Schmelzwärme.

Liegen die Schmelzpunkte nicht gar zu weit voneinander entfernt, so entspricht, gemäss der van't Hoffschen Beziehung:

$$\Delta = 0{\cdot}02 \cdot \frac{T^2}{q},$$

wo $\Delta$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung,
$T$ die absolute Schmelztemperatur
$q$ die Schmelzwärme bedeutet,

der kleineren Schmelzwärme die grössere Gefrierpunktserniedrigung. Es hat also die stabile Modifikation die kleinere Depressionskonstante.

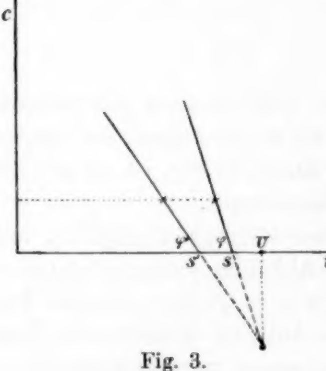


Fig. 3.

Stellen wir uns für die beiden Modifikationen die Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der Konzentration des Zusatzes graphisch dar, so erhalten wir zwei gerade Linien, welche nach der Seite der wachsenden $c$ divergieren. Sie konvergieren im Umwandlungspunkt auf der Seite der negativen $c$, denen natürlich eine reale physikalische Bedeutung nicht zukommt.

Wir stellen uns die Gleichungen der beiden Schmelzpunktsgeraden auf; es ist der Schmelzpunkt bei der Konzentration $c$:

$$t = S - c.\Delta$$

für die stabile und:

$$t' = S' - c'.\Delta'$$

für die labile, bezw. metastabile Form, wenn

$S$ und $S'$ die Schmelzpunkte der reinen Substanz,

$\Delta$ und $\Delta'$ die beiden molekularen Gefrierpunktsdepressionen bedeuten. Die Kurven schneiden einander in $U$, wenn:

$$c = c'$$

und:

$$t = t' = U$$

werden. Unter diesen Bedingungen gehen unsere Gleichungen über in:

$$U = S - c.\Delta$$

und:

$$U = S' - c.\Delta'.$$

Die Elimination von $c$ ergiebt:

$$U = \frac{S.\Delta' - S'.\Delta}{\Delta' - \Delta}. \tag{1}$$

Auf der rechten Seite stehen lauter beobachtbare Grössen, aus ihnen ist $U$ leicht zu berechnen.

Durch eine einfache Umformung erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{U - S}{U - S'} = \frac{\Delta}{\Delta'}, \tag{2}$$

d. h. *die Abstände der Schmelzpunkte vom Umwandlungspunkt verhalten sich wie die Depressionskonstanten.*

Aus den Schmelzpunkten und den zugehörigen Depressionskonstanten lässt sich also der Umwandlungspunkt ermitteln.

Auf meine Veranlassung hat Herr cand. Schönbeck die Methode, welche sich daraus ergiebt, einer Prüfung auf ihre praktische Verwendbarkeit unterzogen, seine Versuchsergebnisse teile ich im folgenden mit.

Zur Bestimmung der Depressionskonstanten wurde das Beckmannsche Verfahren verwendet; es bietet diese Methode bei der Untersuchung der stabilen Modifikation keinerlei Schwierigkeiten. Das Arbeiten mit den metastabilen Formen dagegen erfordert allerhand Vorsichtsmassregeln, und trotzdem ist es bei vielen Körpern unmöglich, brauchbare Resultate zu erhalten, sie sind so empfindlich, dass eine kleine Erschütterung, eine geringe Bewegung des Rührers die Umwandlung herbeiführt, in vielen Fällen erfolgt der Übergang in die stabile Modifikation ohne jede erkennbare äussere Veranlassung.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, jede Spur der stabilen Form aus den Beobachtungsgefässen zu entfernen. Das folgende Verfahren hat sich als praktisch erwiesen.

Die Substanz wurde in das Gefäss des Beckmannschen Apparates eingewogen, die Wandungen so weit als möglich von anhängenden Teilen durch Auswischen befreit, dann Thermometer, Rührer und Stopfen eingesetzt und das ganze in ein Wasserbad vollständig eingetaucht, dessen Temperatur den Schmelzpunkt der stabilen Modifikation um ungefähr 10° überstieg. Hier blieb das Gefäss längere Zeit, bis die ganze Masse völlig geschmolzen war und feste Teilchen nirgends mehr zu beobachten waren. Dann erst erfolgte die Überführung in das Temperaturbad, mit einer Temperatur von 2° unter dem Schmelzpunkt der metastabilen Form.

Hier kühlt sich die Masse allmählich ab und lässt sich so meist bis unter den Schmelzpunkt der metastabilen Form unterkühlen. Bei einigen Stoffen erfolgt das Auskrystallisieren freiwillig, andere zeigen keine Neigung dazu, hier ist ein Animpfen mit einigen metastabilen Kryställchen notwendig. Die Neigung zur Krystallisation ist um so gegringer, je reiner die Substanz ist; nach Zusatz fremder Stoffe zu dem Schmelzfluss erfolgte nicht nur die Abscheidung der metastabilen Krystalle viel leichter, auch ihre Beständigkeit erwies sich als viel grösser.

Beim *m*-Chlornitrobenzol ist das sehr schön zu beobachten. Dieser Stoff tritt in zwei Formen auf, von denen die eine bei 44·2°, die andere bei 23·7° schmilzt. Beim langsamen Unterkühlen erhält man die letztere selten, beim raschen Arbeiten öfter, indess geht sie nach ganz kurzer Zeit in die stabile über. Löst man in dem Schmelzfluss etwas Naphthalin auf und erzeugt dann durch Abkühlen die labile Form, so hält sie sich viel länger. Leider war sie gegen selbst sehr leise Bewegungen des Rührers, die doch aber zu einer guten Durchmischung nötig sind, so empfindlich, dass sich eine Feststellung der Depressionskonstante als unmöglich herausstellte.

Die grosse Empfindlichkeit gegen die Bewegungen der Rührvorrichtung vereitelten auch beim Dinitrochlorbenzol und beim *p*-Tolylphenylketon die Bestimmung. Beim Triphenylmethan ist die labile Form nur unter dem Mikroskop zu beobachten, aus dem Schmelzfluss kommt sie nicht heraus.

Beim Menthol zeigten sich andere Eigentümlichkeiten. Aus dem zähen Schmelzfluss kommen zu gleicher Zeit zwei verschiedene Modifikationen heraus.

Bei der dimorphen *α*-*β*-Dibrompropionsäure, bei welcher man ganz nach Belieben die eine oder andere Form erhalten kann, verhindern andere Umstände die Bestimmung der Depressionskonstanten. Die Substanz zersetzt sich zum Teil beim Schmelzen, und die Zersetzungsprodukte rufen Störungen hervor.

Wir erhielten nur bei der Monochloressigsäure und dem *m*-Nitro-*p*-acettoluid brauchbare Resultate.

### *m*-Nitro-*p*-acettoluid.

Das *m*-Nitro-*p*-acettoluid tritt in einer weissen und einer gelben Form auf, die erstere schmilzt bei 93·32°, die zweite bei 91·58°, sie ist also die metastabile. Aus dem Schmelzfluss bekommt man durch Animpfen, ganz wie man will, die eine oder die andere. Die gelbe Modifikation geht im festen Zustand nicht in die weisse über (c. Schaum,

Lieb. Ann. **300**, 224). Die Beobachtungen an Lösungen von Oxalsäuredimethylester in *m*-Nitro-*p*-acettoluid ergaben folgende Resultate:

1. Weisse stabile Modifikation.

| *m*-Nitro-*p*-acettoluid | $\begin{matrix}COOCH_3\\ \vert \\ COOCH_3\end{matrix}$ | Depression beob. | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 17·96 g | 0·1755 g | 0·720 | 86·94 |
| „ „ | 0·3693 „ | 1·560 | 89·55 |
| 17·34 „ | 0·1318 „ | 0·545 | 84·61 |
| | | Mittel | 87·03 |

2. Gelbe metastabile Modifikation.

| | | | $\Delta'$ |
|---|---|---|---|
| 17·96 g | 0·1755 g | 0·830 | 100·20 |
| „ „ | 0·3692 „ | 1·660 | 95·27 |
| 17·34 „ | 0·1318 „ | 0·655 | 101·7 |
| | | Mittel | 99·05 |

Führen wir die Werte für $\Delta$ und $\Delta'$ in die oben abgeleitete Gleichung ein, so erhalten wir:

$$U = \frac{93{\cdot}32.99{\cdot}05 - 91{\cdot}58.87{\cdot}03}{99{\cdot}05 - 87{\cdot}03} = 105{\cdot}9^0.$$

Der Umwandlungspunkt des *m*-Nitro-*p*-acettoluids liegt also bei 105·9°.

### Monochloressigsäure.

In allen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation der Monochloressigsäure bei 62°, der der labilen bei 52° liege. Aus unseren Beobachtungen folgt, dass der letztere zu tief angegeben ist, wir bestimmten ihn zu 56·3°. Der Gefrierpunkt der stabilen wurde bei 61·5° gefunden. Ein Beckmannsches Thermometer, dessen Skala bekanntlich rund 6 Grade umfasst, kann so eingestellt werden, dass die beiden Schmelzpunkte auf der Skala liegen.

Für Reinheit dieses Stoffes wurde besondere Sorge getragen. Eine grössere Menge eines Kahlbaumschen Präparates wurde destilliert, der Vorlauf und der Nachlauf verworfen; der konstant siedende Teil wurde nochmals destilliert und dann für die Messungen verwendet.

Als Zusatz benutzten wir Naphthalin. Als Temperaturbad diente ein Glas mit Wasser von 59, bez. 54°. Natürlich wurde Sorge dafür getragen, dass kein Wasserdampf von aussen in das innere Gefäss zu der stark hygroskopischen Substanz dringen konnte. Wir verwandten eine Vorrichtung, wie man sie in der Kryoskopie beim Arbeiten mit Eisessig braucht.

Die Resultate sind die folgenden:

1. Stabile Form.

| $CH_2.ClCOOH$ | Naphthalin | Depression beob. | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 27·08 | 0·3868 | 0·537 | 48·17 |
| | 0·7514 | 1·057 | 48·77 |
| | 1·1955 | 1·512 | 43·85 |

2. Labile Form.

| | | | $\Delta'$ |
|---|---|---|---|
| 24·96 | 0·2986 | 0·455 | 48·68 |
| | 0·7596 | 1·165 | 49·00 |
| | 1·5457 | 1·935 | 40·00 |

Die Differenzen zwischen den Werten von $\Delta$ und $\Delta'$ sind so klein, dass sie in die Grenzen der Versuchsfehler hineinfallen. Es erschien das auffällig, und da es nicht ausgeschlossen war, dass der gelöste Stoff zugleich mit den Krystallen der einen oder der anderen Modifikation des Lösungsmittels sich ausschied, so haben wir die Zusatzstoffe variiert, Benzophenon und Diphenyl lieferten aber ähnliche Resultate wie Naphthalin, oft erschien sogar die aus den Beobachtungen sich ergebende Depressionskonstante der labilen Modifikation etwas kleiner als die der stabilen. Die Schwankungen halten sich indessen in den Grenzen der Versuchsfehler.

Betrachten wir nochmals das Diagramm, Fig. 3, so sehen wir, dass der Depressionskonstanten eine geometrische Bedeutung zukommt, es ist, wie sich ohne weiteres ergiebt: $\Delta = \cot g\,\varphi$,
wenn $\varphi$ der Winkel der Schmelzpunktsgeraden mit der Abscissenaxe ist.

Sind nun $\Delta$ und $\Delta'$ nur wenig von einander verschieden, so unterscheiden sich auch $\varphi$ und $\varphi'$ wenig von einander, d. h. die beiden Schmelzpunktkurven sind fast parallel, sie schneiden sich erst in sehr grosser Entfernung von den Schmelzpunkten. Das findet statt, wenn die Umwandlungswärme der beiden Modifikationen in einander nicht gross ist.

Zur Berechnung des Umwandlungspunktes wollen wir die beobachteten Werte nicht heranziehen, es würde der berechnete Wert mit zu grossen Unsicherheiten behaftet sein, es genügt zu konstatieren, dass der Umwandlungspunkt hoch über den Schmelzpunkten liegt.

Die beschriebene Methode ist eine Extrapolationsmethode, und sie hat alle Nachtheile einer solchen. Die erhaltenen Resultate werden offenbar um so besser sein, je näher der Umwandlungspunkt an den Schmelzpunkten liegt. Für grössere Abstände gestattet sie nur eine ungefähre Abschätzung, mehr leisten aber die Extrapolationen aus den umständlicheren Dampfdruck- und Löslichkeitsbestimmungen auch nicht.

Marburg i. H., Chemisches Institut der Universität.

# Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden[1]).

Von

**J. H. Adriani.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Unter den Systemen zweier Körper haben diejenigen, deren Komponente optische Antipoden (*d*- und *l*-Körper) sind, die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, seit Roozeboom[2]) gezeigt hat, wie ihre Schmelzkurven und Löslichkeitsisothermen, sowie auch ihre Umwandlungen im festen Zustande sicheren Aufschluss geben können über die Frage nach Kriterien für racemische Verbindungen, inaktive Konglomerate und pseudoracemische Mischkrystalle.

Wallach[3]), Walden[4]), Landolt[5]), sowie auch Kipping und Pope[6]) haben versucht, diese Frage durch Vergleichung der *d*- und *l*-Körper mit ihren inaktiven Gemischen zu lösen. Insbesondere wurden dabei die Unterschiede in Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dichte hervorgehoben. Dagegen hat Roozeboom gezeigt, wie die Gibbssche Phasenregel hier angewendet werden kann, und wie nur eine vollständige Untersuchung von Gemengen optischer Antipoden, von 100 % *d* bis zu 100 % *l*, eine Entscheidung herbeiführen kann. Viele seiner theoretischen Betrachtungen habe ich an einigen Beispielen verifizieren können; die Resultate wird man im Folgenden mitgeteilt finden.

Die einzelnen Abschnitte werden behandeln: die Eigenschaften der *i*-Körper[7]) im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, die Kurven von Schmelzpunkten und Umwandlungspunkten bei Systemen optischer Antipoden und die Gleichgewichtskurven bei den Übergängen zwischen den drei Typen inaktiver Körper.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Amsterdam, Januar 1900.

[2]) Diese Zeitschr. **28**, 494 (1899).

[3]) Liebigs Ann. **286**, 134 (1895). [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1692 (1896).

[5]) Das optische Drehungsvermögen etc., 2. Aufl. (1898), S. 48—118.

[6]) Journ. Chem. Soc. **71**, 989 (1897).

[7]) Mit „inaktiv“ ist hier und im folgenden immer gemeint: „inaktiv durch extramolekulare Kompensation“.

## I. Die Racemkörper.

### A. Feste Racemkörper.

Die *i*-Körper werden sich immer von den *d*- und *l*-Körpern unterscheiden lassen, wenn die Krystallform der Antipoden zu einer guten krystallographischen Beobachtung geeignet ist. In diesem Falle wird man entscheiden können, ob ein *i*-Körper ein blosses Gemenge (Konglomerat) der *d*- und *l*-Formen ist oder nicht.

Im letzten Falle ist noch zu fragen: Ist der *i*-Körper eine wirkliche Racemverbindung oder ein pseudoracemischer Mischkrystall[1]. Kipping und Pope glauben, die Entscheidung sei hier wohl immer möglich, doch machen ihre Betrachtungen das recht zweifelhaft. Die Krystallform der Racemkörper wird gewiss oftmals sich deutlich unterscheiden von derjenigen der *d*- und *l*-Körper; man kann aber nicht behaupten, dass ein solcher Unterschied notwendig sich zeigen muss. Vielmehr sind Beispiele bekannt, wo der *i*-Körper ein wirklicher Racemkörper ist und dennoch krystallographisch den *d*- und *l*-Körpern sehr ähnlich sieht. Dazu kommt noch, dass auch bei pseudoracemischen Mischkrystallen die Übereinstimmung in Krystallform keineswegs eine vollkommene ist. Kipping und Pope sagen (l. c. p. 994): „Pseudoracemic crystalls have nearly the same geometrical and optical constants as those of their enantiomorphous components; small but perfectly disdistinct differences between corresponding angles do however actually occur, and may be attributed to the disturbing effect of intercalation.“ Es fragt sich, wie gross solche Abweichungen sein können, die in diesen „disturbing effect of intercalation“ ihre Erklärung finden; und Kipping und Pope zeigen, wie leicht man sich hier irren kann. Wir lesen (l. c. p. 999): „the crystalls of dipentenetetrabromide exhibit the chacacteristics of pseudoracemic components with particular distinctness.“ Die Daten[2] sind:

Krystallsystem: Rhombisch.

| | |
|---|---|
| *d*-Körper | $a:b:c = 0{\cdot}50840:1:0{\cdot}42820$ |
| *i*-Körper | $a:b:c = 0{\cdot}52380:1:0{\cdot}44948$ |

[1] Kipping und Pope haben (l. c. p. 993) den Ausdruck „pseudoracemic compound“ zuerst verwendet in Bezug auf *i*-Körper, welche mit anorganischen Mischkrystallen vollkommen vergleichbar sind. In diesem Sinne hat auch Roozeboom sich dieses Ausdrucks bedient. Vor kurzem (J. Ch. Soc. **75**, 1121) gaben Kipping und Pope eine ganz andere Definition; ich glaube aber, es sei besser, den ursprünglichen Sinn zu behalten.

[2] Liebigs Ann. **227**, 278 (1885).

Pyramidenwinkel:

| | 100 : 111 | 010 : 111 |
|---|---|---|
| *d*-Körper | 52° 15′ | 71° 52′ |
| *i*-Körper | 51° 37′ | 71° 10′ |

Der *d*-Körper schmilzt bei 104°, der *i*-Körper bei 125°.

Wallach teilt aber den folgenden Versuch mit: Genau gleiche Quantitäten des *d*- und *i*-Körpers wurden in Äther gelöst und die Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen. Das Auftreten von Mischkrystallen wurde dabei nicht beobachtet, sondern es gelang, nachdem alles auskrystallisiert war, Krystalle auszulesen, welche wieder scharf bei 104° und solche, welche bei 125° schmolzen. Die wirkliche Racemie der *i*-Form steht also unzweifelhaft fest.

Einen ähnlichen Fall traf ich beim Carvoxim; auch hier hat man eine grosse Ähnlichkeit in Krystallformen. Die Daten[1]) sind:

Krystallsystem:

Schmelzpunkt: *d*-Form 72°, *i*-Form 92°.

*d*-Körper $a : b : c = 0{\cdot}87389 : 1 : 0{\cdot}36669$

*i*-Körper $a : b : c = 0{\cdot}85241 : 1 : 0{\cdot}35777$

Ich löste 0·68 g *d*-Oxim und 0·23 g *l*-Oxim in Methylalkohol; aus dieser Lösung schieden sich erst bei 92° schmelzende Krystalle aus, später entstanden neben diesen auch Krystalle, die bei 72° schmolzen; also ist erwiesen, dass auch *i*-Carvoxim bei gewöhnlicher Temperatur racemisch ist.

Hieraus ist ersichtlich, wie leicht man Fehler machen kann, wenn man krystallographische Übereinstimmung zwischen den aktiven und inaktiven Formen als einziges Kriterium für Pseudoracemie hält.

Kipping und Pope glauben auch, dass die optischen Konstanten pseudoracemischer Mischkrystalle die gleichen sind, wie die der *d*- und *l*-Körper. Experimentelles liegt hier aber nicht vor.

Wallach[2]) hat insbesondere die Aufmerksamkeit gelenkt auf die Unterschiede in Dichte zwischen *i*- und *l*-Körpern und ihren inaktiven Gemischen. Er bemerkte bei vielen Terpenderivaten, dass die Vereinigung der optisch-isomeren Körper zu einer krystallisierten racemischen Verbindung unter Kontraktion stattfand. Freilich sind mehrere Beispiele bekannt, wo man bei dieser Vereinigung Dilatation findet, z. B. Mandelsäure, Chlorbernsteinsäure etc.

Landolts Buch giebt uns auf S. 70 eine schöne Übersichtstabelle, zusammengesetzt aus Versuchen von Liebisch und Walden, die er mit den Worten schliesst: „In denjenigen Fällen, wo die Dichte der

---

[1]) Zeitschr. für Kryst. **18**, 298 (1891). [2]) Liebigs Ann. **286**, 139 (1895).

Racemkörper grösser oder kleiner ist, als diejenige der aktiven Komponenten, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die ersteren wahre chemische Verbindungen darstellen. Würden sie blosse mechanische Gemenge sein, so wäre das gleiche Verhalten zu erwarten, wie bei isomorphen Gemischen, deren Dichte sich bekanntlich als additive Eigenschaft erwiesen hat, d. h. es müsste, da die Dichte der beiden aktiven Isomeren die gleiche ist, auch diejenige des Racemkörpers damit übereinstimmen. Eine eingetretene Kontraktion oder Dilatation deutet dagegen auf chemische Verbindung."

Wir erlauben uns dazu einige Bemerkungen. Ist der inaktive Körper ein blosses Gemisch, so kann man natürlich keinenfalls eine andere Dichte erwarten, als die der Antipoden; die Vergleichung mit isomorphen Gemischen ist aber schwer verständlich; besteht doch ein gewisser Gegensatz zwischen blossen mechanischen Gemengen und isomorphen Gemischen! Nun giebt es aber wirklich inaktive Körper, die mit Mischkrystallen vergleichbar sind, nämlich die pseudoracemischen Körper; es muss aber betont werden, dass die Retgerssche Regel hier nicht ohne spezielle Untersuchung geltend gemacht werden kann. Jedenfalls muss man hierbei im Auge behalten, dass die Retgerssche Regel nicht immer genau zutrifft[1]). Unterschiede bis zu 1 % zwischen den beobachteten und dem berechneten Wert des spezifischen Gewichtes zeigen sich oft, auch bei Mischungsverhältnissen, bei welchen wohl nicht an Bildung chemischer Verbindungen gedacht werden kann. Unterschiede derselben Grössenordnung findet man auch bei *i*-Körpern, deren Racemie wohl wahrscheinlich ist:

| | Akt. | Inakt. | % Diff. |
|---|---|---|---|
| Äpfelsäure | 1·595 | 1·601 | + 0·37 |
| Chlorbernsteinsäure | 1·687 | 1·679 | — 0·5 |

Auch weiss man nicht, ob vielleicht bei pseudoracemischen Mischkrystallen das „disturbing effect of intercalation" Differenzen in Dichte von 1 % oder mehr veranlassen kann, wie es schon Kipping und Pope hervorgehoben haben (l. c. p. 999). Die Konklusion Landolts scheint mir also nicht einwandsfrei.

Meines Erachtens ist es also besser, vorläufig das spez. Gewicht als Kriterium für die Unterscheidung der drei Klassen inaktiver Körper aufzugeben; jedenfalls hat man keinen sicheren Grund, jeden Unter-

---

[1]) Es finden sich besonders grosse Abweichungen bei den Mischungen von *AgCl*, *AgBr* und *AgJ*, siehe Rodwell, Phil. Trans. 1882, 1125. Retgers scheint diese Arbeit nicht gekannt zu haben.

schied in Dichte zwischen den *i*-Körpern und den Antipoden als einen Beweis für die wirkliche Racemie des *i*-Körpers zu betrachten.

Nur systematische krystallographische Studien über kontinuierliche Reihen von Mischkrystallen optischer Antipoden von 100 % *d*- bis 100 % *l*- und Messungen von geometrischen und optischen Konstanten und spez. Gewichten können uns die Bedeutung dieser Grösse für das richtige Verständnis der Natur dieser Mischungen klar machen. Leider sind die interessanten Versuche Focks[1]) über die Pinonsäuren noch recht unvollständig; über die spez. Gewichte der beiden Antipoden sowie der aktiven und inaktiven Mischungen finden wir keine einzige Angabe.

Ich glaube also, dass weder krystallographische Messungen, noch Dichtebestimmungen ohne weiteres eine sichere Entscheidung zwischen Racemie und Pseudoracemie möglich machen.

## B. Flüssige Racemkörper.

Wir haben hier geschmolzene inaktive Körper von gelösten inaktiven Körpern zu unterscheiden; beide Klassen sollen kurz besprochen werden.

1. Racemie inaktiver Körper in geschmolzenem Zustande ist bis jetzt nicht nachgewiesen. Mehrere Forscher haben versucht, Beweise für oder gegen die Racemie in diesen Fällen zu finden, jedoch vergeblich.

Für die spez. Gewichte von *d*-Weinsäureäthylester und Traubensäureäthylester[2]), von *d*- oder *l*-Limonen und Dipenten[3]), von *d*- oder *l*-Carvon und *i*-Carvon[3]), von *d*- oder *l*- und *i*-Coniin[4]) hat man die gleichen Werte gefunden; ebenso hat man niemals Unterschiede bei den Siedepunkten von *d*-, *l*- und *i*-Formen beobachtet (Wallach l. c.). Die Bestimmungen liefern also keinen Beitrag zur Lösung der Racemiefrage.

Dieselben Bemerkungen, die ich schon über den Wert von Dichtebestimmungen zur Lösung der Racemiefrage bei den festen Körpern gemacht habe, gelten auch hier. Wäre das spez. Gewicht bei Limonen ein anderes als bei Dipenten, so würde es kein Beweis für die Racemie des Dipentens sein. Man könnte höchstens sagen: verändert sich bei Mischung gleicher Teile von *d*- und *l*-Limonen das spez. Gewicht

---

1) Zeitschr. für Kryst. **31**, 479 (1899).
2) Perkin, J. Ch. Soc. **51**, 362 (1887).
3) Wallach, Liebigs Ann. **286**, 138 (1895).
4) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 164 (1895).

nicht, so muss wenig Besonderes in der Flüssigkeit stattgefunden haben; verändert sich das spez. Gewicht, so findet wohl etwas Besonderes statt, aber was geschieht denn eigentlich? Wir wissen es nicht. Ebensowenig wie die Volumänderungen bei Mischung von Wasser mit Alkohol als ein Beweis für die Existenz von Alkoholhydraten gelten dürfen, ebensowenig könnte man eine Volumänderung bei Mischung gleicher Teile flüssiger *d*- und *l*-Formen für einen Beweis der Racemie des *i*-Körpers halten. Es ist allerdings möglich, dass Racemisierung wirklich unter Volumveränderung stattfindet; allein umgekehrt kann man nicht behaupten, dass eine solche Änderung nur Folge einer Racemisierung sein könne.

Ladenburg[1]) hat in seiner Beobachtung gemeint, dass bei Mischung von *d*- und *l*-Coniin eine Temperaturerniedrigung von 1·4°, ohne Änderung des Volumens, stattfindet, einen Beweis für die Racemie des *i*-Coniins finden zu können. Fischer[2]), der schon früher mit Ladenburg über die Racemie des *i*-Coniins polemisiert hatte, wendete sich gegen Ladenburgs Behauptung mit Hinweis auf die Versuche von Bussy und Buignet[3]), die bei Mischung verschiedener Flüssigkeiten, welche wohl keine chemische Verbindungen miteinander bilden, positive oder negative Wärmetönungen gefunden hatten. Ladenburg[4]) wies diesen Einwand zurück, indem er behauptete, solche Wärmetönungen seien immer von Volumänderungen begleitet; doch wurde auch bei Mischung von 2 Mol. Äther und 3 Mol. Schwefelkohlenstoff eine bedeutende Temperaturerniedrigung (3·6°) ohne Volumänderung gefunden. Es bleibt hier eine offene Frage, was bei solcher Mischung in der Flüssigkeit stattfindet; doch kann man eine solche Temperaturänderung nicht als einen Beweis für die Bildung einer flüssigen chemischen Verbindung ansehen.

Wir haben bis jetzt keine Methoden, die zu sicheren Schlüssen führen könnten. Pope und Peachy[5]) haben versucht, die Associationsfaktoren von *l*- und *i*-Tetrahydrochinaldin und von *d*- und *i*-Pinonen zu vergleichen durch Messungen von Dichte und spez. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln; die Associationsfaktoren ergaben sich als gleiche.

Nun könnte man noch an Bestimmungen von innerer Reibung und Molekularbrechungsvermögen, diëlektrischen Konstanten oder elek-

---

[1]) B. d. d. chem. Ges. **28**, 164 (1895). [2]) B. d. d. chem. Ges. **28**, 1153 (1895).
[3]) Ann. Chim. Phys. [4], **4**, 5 (1865). [4]) B. d. d. chem. Ges. **28**, 1991 (1895).
[5]) J. Ch. Soc. **75**, 1111 (1899). [6]) B. d. d. chem. Ges. **25**, 1556 (1892).

trischem Absorptionsvermögen denken. Es fragt sich aber, ob man von solchen Methoden sichere Entscheidung erwarten darf.

2. Die Frage nach der Existenz racemischer Körper in Lösung hat man auf verschiedenen Wegen zu entscheiden versucht. Fast alle Methoden ergaben, dass Racemkörper in Lösung nicht oder nur sehr wenig existenzfähig sind. Diese Methoden sind:

a. Die volumchemische. Marchlewsky verglich Lösungen von Weinsäure und Traubensäure von 10·666 % und 14·018 % und fand bei den Traubensäurelösungen kleinere spez. Volumina; die Unterschiede waren 0·018 % und 0·022 %. Hieraus schliesst er, es sei in beiden Lösungen ein allerdings geringer Teil der Traubensäuremoleküle ungespalten anwesend.

b. Die elektrische. Ostwald[1]) fand die gleiche molekulare Leitfähigkeit bei Lösungen von Weinsäure und Traubensäure gleicher Konzentration bei Verdünnungen $V = 32$ bis zu $V = 2048$.

c. Die thermische. Pasteur[2]) fand bei Mischung von Lösungen von *d*- und *l*-Weinsäure eine geringe Wärmetönung. Berthelot und Jungfleisch[3]), sowie auch Jahn[4]) haben die Versuche wiederholt bei grösseren Verdünnungen (1 Mol. Weinsäure auf 200 Mol. Wasser) und beobachteten keine Temperaturänderung. Vor kurzem fand E. Erlenmeyer jr.[5]) beim Vermischen von *d*- und *l*-Isodiphenyloxäthylamin in alkoholischer Lösung (0·6 g in 25 ccm) eine Temperatursteigung von 2°.

d. Die kryoskopischen. Bestimmungen von Frankland und Pickard[6]) bei *i*-Glycerinsäuremethyldibenzylester in verschiedenen Lösungsmitteln führten zum einfachen Molekulargewicht. Raoult[7]) fand bei einer Lösung von 7·627 g Traubensäure in 100 g Wasser 0·217 g ungespaltene Traubensäure, also fast 3 %. Bei einer 13 %igen Lösung von Natriumammoniumracemat beobachtete er eine vollständige Spaltung; ebenso Purdie bei Lösungen der *i*-Laktate von Baryum, Strontium und Lithium.

Ich konnte beim racemischen Kampferoxim dieselbe Spaltung beobachten; 0·4154 g Oxim gelöst in 17·815 g Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·542°. Hieraus berechnet sich:

$$M = 3880 \times \frac{0{\cdot}4154}{0{\cdot}542 \times 17{\cdot}815} = 166{\cdot}9.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 372 (1889).
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **28**, 78 (1850).
[3]) Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 151 (1875).
[4]) Wied. Ann. **43**, 306 (1891).
[5]) B. d. d. chem. Ges. **32**, 2377 (1899).
[6]) J. Ch. Soc. **69**, 128 (1896).
[7]) Diese Zeitschr. **1**, 186 (1887).

Beckmann[1]) fand bei $d$-Kampferoxim in Eisessig bei einer Lösung von

0·873 % $M = 164$.

3·146 % $M = 169$.

Theoretisch $M = 167$. Die Spaltung ist also eine vollständige.

Zu welchem Schluss führt diese Übersicht? Landolt sagt (l. c. p. 78): „Das Vorkommen flüssiger Racemverbindungen ist unwahrscheinlich und bis jetzt nicht nachgewiesen", und weil unter der Aufschrift „Flüssige Racemkörper" auch gelöste inaktive Körper besprochen werden, muss man annehmen, dass dieser Satz auch für gelöste Körper gilt. Ich kann diese Meinung nicht teilen. Küster[2]) glaubte, Landolts Angaben genügten schon für die Annahme, dass Racemkörper, die viel weniger als ihre aktiven Komponenten löslich sind, in ihren gesättigten Lösungen teilweise ungespalten existenzfähig sind. Mit Hilfe der Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet er, dass $i$-Silbervalerat in gesättigter Lösung für 22 % in ungespaltenen Molekülen anwesend ist. Allerdings zeigte Marckwald[3]), dass Küsters Berechnung nicht einwandsfrei ist; Küster nimmt nämlich an, die gesättigte Lösung sei bis zu 90 % elektrolytisch dissociiert; doch geht die Dissociation nicht weiter als etwa 70 %. Die verbesserte Rechnung lehrt, dass Küsters Resultat von 22 % auf 7·4 % zu reduzieren ist: doch hat damit seine Meinung ihre Berechtigung nicht verloren. Küster weist noch hin auf das in Wasser sehr lösliche Baryumsalz der $i$-Kamphoronsäure und die in Wasser schwer löslichen Baryumsalze der $d$- und $l$-Kamphoronsäure. Dieses Beispiel würde genügen, Landolts Schluss endgültig zu widerlegen, wenn es nur eine feststehende Thatsache wäre, dass $i$-kamphoronsaures Baryum nur die Verbindung der $d$- und $l$-Salze, ohne Zutritt von Krystallwasser ist; ist das $i$-Salz krystallwasserhaltig, so ist die Beweiskraft dieses Beispieles ganz hinfällig geworden. Leider geht aus den Versuchen Aschans[4]), der diese Körper beschrieben hat, nicht hervor, ob man das $i$-Salz als krystallwasserhaltig anzusehen hat oder nicht.

Küsters Annahme, in konzentrierten Lösungen seien Racemkörper existenzfähig, halte ich also für berechtigt, wiewohl der Beweis nur in sehr wenigen Fällen geliefert ist.

### C. Gasförmige Racemkörper.

Hierüber lässt sich nur Weniges sagen. Bestimmungen der Dampfdichten von $d$-, $l$- und $i$-Körpern liegen nur vor bei den Diäthyl-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 722 (1888).

[2]) B. d. d. chem. Ges. **31**, 1847 (1898). [3]) B. d. d. chem. Ges. **32**, 1089 (1899).

[4]) B. d. d. chem. Ges. **28**, 19 (1895).

estern von Weinsäure und Traubensäure; für die Dampfdichten wurden hier gleiche Werte gefunden. Wir haben hier also dasselbe Resultat wie bei den verdünnten Lösungen; es kann aber kein Grund sein, die Möglichkeit zu leugnen, dass racemische Moleküle in gesättigten Dämpfen existenzfähig sind, wäre es auch vielleicht nur ausnahmsweise.

Wie der Nachweis zu liefern wäre, ist schwierig zu sagen. Abweichungen der Siedepunkte racemischer Flüssigkeiten[1]) von denen der Antipoden sind niemals beobachtet worden und würden auch nichts beweisen für das Vorkommen von racemischen Dampfmolekülen.

Küster, der die Existenz racemischer Moleküle in gelöstem und gasförmigem Zustande nicht bezweifelt, sagt (l. c. p. 1849):

„Sehr wertvolle Resultate würde man erhalten, wenn man die (Löslichkeit oder) Verdampfbarkeit z. B. der *d*- bei Gegenwart der *r*-Körper wechselnder Konzentration untersuchte; denn hierdurch würde man nicht nur Grenzen für den Wert des Zerfalles, sondern diesen selbst erhalten."

Diese Erwartungen scheinen mir zu optimistisch. Solche Versuche könnten mehr Aufschluss geben über fragliche Racemie des Körpers

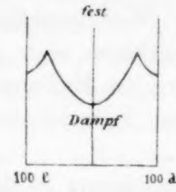



Fig. 1a.

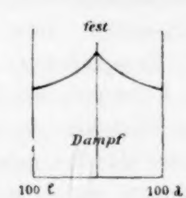



Fig. 1b.

im festen Zustande, würden aber wenig Sicheres lehren über den Dampf. Man könnte z. B. bei einer bestimmten Temperatur Dampfgemenge von *d*- und *l*-Körpern in wechselnden Verhältnissen untersuchen; bei Steigerung des Druckes wird sich dann der *d*-, *l*- oder der Racemkörper kondensieren, falls der Racemkörper existiert (Figur 1a); ist der *i*-Körper nicht racemisch, dann würde sich der *d*- oder der *l*-Körper kondensieren, und beim Mischungsverhältnis 50 $^0/_0$ *d*-, 50 $^0/_0$ *l*-kondensiert sich das inaktive Konglomerat (Figur 1b).

Aber es leuchtet ein, dass solche Versuche die Lösung der Frage nach der Existenz gasförmiger Racemkörper keinen Schritt weiter führen können.

---

[1]) Van't Hoff, Die Lagerung etc. p. 28; vgl. auch Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1175 (1880); Wallach, Liebigs Ann. **286**, 138 (1895).

Besser würde der folgende Versuch sein: Man denke sich zwei gleiche Volumina Dampf von *d*- und *l*-Körpern unter gleichen Umständen von Temperatur und Druck. Man lässt sie in Mischung treten, die Temperatur konstant erhaltend. Wird der Druck geringer, ohne Auftreten einer neuen Phase, so könnte man die Bildung racemischer Dampfmoleküle für sicher gestellt halten. Ein solcher Versuch ist aber noch nie gemacht.

### 2. Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase.

Die Schmelzkurven bei Systemen optischer Antipoden sind von Prof. Roozeboom theoretisch behandelt. Wir weisen also auf seine Abhandlung [1]) hin.

Vom ersten Typus (Konglomerate der *d*- und *l*-Formen) habe ich noch kein Beispiel gefunden. Den zweiten Typus (racemische Verbindung) fand ich bei Weinsäuredimethylester (Schmelzpunkt der *i*-Form höher als der Antipoden) bei Diacetylweinsäuredimethylester und Mandelsäure (Schmelzpunkt *i*-Form niedriger als der Antipoden) und bei Benzoyltetrahydrochinaldin (Schmelzpunkt *i*-Form beinahe derselbe wie der Antipoden). Den dritten Typus (Mischkrystalle) habe ich studiert beim Kampferoxim, wo die Schmelzkurve eine gerade Linie ist, und beim Carvoxim, wo die Schmelzkurve ein Maximum hat. Beispiele, wo die Schmelzkurve ein Minimum hat, habe ich bis jetzt noch nicht unter den Händen gehabt.

Die Resultate waren schon zum Teil publiziert in den Sitzungsberichten der kgl. Akad. zu Amsterdam, als Centnerszwer eine Abhandlung [2]) veröffentlichte, in welcher er Untersuchungen mit einigen dieser Beispiele und mehreren anderen mitteilte.

Wir wollen zuerst einen Überblick über das schon zuvor auf diesem Gebiete Bekannte geben.

Die Unterschiede im Schmelzpunkte der Antipoden und deren *i*-Form waren bekannt genug; sie galten als Beweis für die wirkliche Racemie des *i*-Körpers. Landolt giebt uns in einer Tabelle [3]) eine grosse Zahl von Beispielen, wo die *i*-Form höher oder niedriger schmilzt wie die Antipoden, und auch einige, wo diese Schmelzpunkte keinen merkbaren Unterschied zeigen. Die Untersuchungen von Fischer [4]) und Erlenmeyer jr. [5]) haben wieder neue dazu gefügt.

---

1) Diese Zeitschr. **28**, 505 (1899). 2) Diese Zeitschr. **29**, 715 (1899).
3) l. c., 73 und 74. 4) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2465 ff. (1899).
5) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2377 (1899).

Zweifel an der wirklichen Racemie, wenn der Schmelzpunkt höher gefunden war, als der der *d*- und *l*-Formen, tritt uns nicht entgegen. Roozeboom (l. c.) machte zuerst die Bemerkung, dass auch inaktive Mischkrystalle einen höheren Schmelzpunkt zeigen könnten als die Antipoden.

Wohl findet man Zweifel an der wirklichen Racemie, wenn die gleichen Schmelzpunkte gefunden waren. Landolt sagt (l. c. p. 75): „In den Fällen, wo Racemkörper annähernd den gleichen Schmelzpunkt besitzen, wie die aktiven Antipoden, ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass nur Gemenge vorliegen. Die Verhältnisse sind dann ähnlich denjenigen, die Küster[1]) bei isomorphen Mischungen beobachtet hat, wo die Schmelzpunkte zwischen denjenigen der Komponenten liegen.“ Dieser Satz ist unrichtig. Küsters Mischungsregel setzt voraus, dass die Mischkrystalle die gleiche Zusammensetzung haben wie die Schmelze, mit der sie sich im Gleichgewicht befinden; die Schmelzkurve ist dann eine gerade Linie. Landolt generalisiert diesen seltenen Fall und verliert den Unterschied zwischen Konglomeraten und festen Lösungen aus dem Auge. Die Wörter „annähernd“ und „wahrscheinlich“ sind auch wenig befriedigend. Auch Kipping und Pope (l. c.) hielten jede Abweichung in den Schmelzpunkten für ein sicheres Kriterium der Racemie.

E. Fischer[2]) fand bei den Laktonen der Gulonsäure den Schmelzpunkt der Antipoden bei 181°, der *i*-Form bei 160°; bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierten aus einer Lösung der *i*-Form die *d*- und *l*-Antipoden. Fischer bemerkte dazu, der niedrige Schmelzpunkt der *i*-Form könne auch erklärt werden als ein Erfolg der Schmelzpunktsniedrigung, wenn der einen Antipode die andere zugesetzt werde, und sah also ein, dass man in den Fällen, wo die *i*-Form niedriger schmilzt, als die Antipoden, noch in Unsicherheit bleibt über die Natur der *i*-Form. Die Möglichkeit, dass in der Nähe des Schmelzpunktes das inaktive Konglomerat noch racemisch werden könnte und als Racemkörper schmelzen, wird von Fischer ganz richtig vorausgesetzt; wenn aber Kipping und Pope (l. c.) sagen:

„Fischer remarks: „„vielleicht entsteht unter diesen Bedingungen die wirkliche racemische Verbindung““, and doubtless this is so“, so ist ihr Zusatz zu streichen.

Wir schliessen also: Schmilzt die *i*-Form höher oder ebenso hoch wie die *d*- und *l*-Formen, so kann die *i*-Form racemisch oder pseudo-

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 601 (1890); **8**, 577 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1025 (1892).

racemisch sein; schmilzt die *i*-Form niedriger, so kann die *i*-Form racemisch, pseudoracemisch oder ein Konglomerat sein. Niemals kann man also aus der Vergleichung der Schmelzpunkte der *d*- und *l*-Antipoden mit ihren *i*-Formen Aufschluss bekommen über die Natur der *i*-Form. Sichere Resultate erzielt man nur durch das Studium der Schmelzkurven von Gemischen von 100 % *d*- bis zu 100 % *l*-; die Ergebnisse sind die folgenden:

a. Eine kontinuierliche Schmelzkurve (geradlinig, mit einem Maximum oder mit einem Minimum) deutet auf Mischkrystalle;

b. zwei Kurven, die einander bei der Zusammensetzung 50 % *d*-, 50 % *l*- schneiden, deuten auf ein Konglomerat; hier ist ein eutektischer Punkt;

c. drei Kurven, d. h. zwei hinabsteigende Kurven der Antipoden und eine Mittelkurve mit einem Maximum bei 50 % *d*-, 50 % *l*- deuten auf eine racemische Verbindung; hier hat man zwei eutektische Punkte.

Nachdrücklich sei noch betont, dass diese Schlüsse nur gelten für das Temperaturgebiet in der Nähe der Schmelzpunkte.

Diese theoretischen Entwickelungen findet man ausführlich auseinandergesetzt in der Abhandlung Roozebooms (l. c.).

Jetzt folgt die Übersicht über die Experimente. Versuche von Centnerszwer (l. c.):

a. Weinsäuredimethylester. Nur eine Kurve wurde gefunden: bereits beim Mischungsverhältnisse 2·4 % *l*-, 97·6 % *d*-, schied sich aus der Schmelze der Traubensäureester aus. Hätte aber Herr Centnerszwer das Gemisch 1 % *l*-, 99 % *d*- untersucht, so würde er die kleine Schmelzkurve des Weinsäureester gefunden haben. Der Grund, warum die Schmelzpunkte der reinen Verbindungen nicht angegeben sind, ist schwer verständlich.

b. Weinsäure. Auch hier wurde nur eine Schmelzkurve gefunden. Der Grund ist, dass Herr Centnerszwer von 100 % *d*- 0 % *l*- direkt zu der Mischung 90·2 % *d*, 9·8 % *l*- übergeht. Die Kurve der Traubensäure ist gezeichnet wie eine gerade Linie; dies geht aber aus den Versuchen dabei nicht hervor. Freilich sind die Weinsäuren für eine Untersuchung der Schmelzkurven wenig geeignet, indem sie sich beim Schmelzen schon teilweise zersetzen. Ich fand jedoch, dass der Schmelzpunkt von *d*-Weinsäure durch Zusatz von 2 % entwässerter Traubensäure von 167° bis 164° erniedrigt wurde. Deshalb ist der Schluss des Herrn Centnerszwer, „dass *d*- und *l*-Weinsäure zusammen zu krystallisieren im stande sind, wofür der geradlinige Verlauf zu sprechen scheint“ (mit einem unrichtigen Hinweis nach Küster) unberechtigt.

c. Mandelsäure. Die Figur zeigt beim eutektischen Punkte eine Abrundung, beim Schmelzpunkte der racemischen Mandelsäure eine Spitze. Die Versuchsdaten weisen auf die Racemie der Mandelsäure. Auch Rimbach[1]) hat Versuche über die Mandelsäure angestellt; nur zwei Punkte der Schmelzkurve sind bestimmt; sie genügen jedoch zum Beweise dafür, dass die *i*-Mandelsäure racemisch ist.

d. Mandelsäuremethylester
e. Mandelsäureisobutylester
f. Kampfersäure
g. Isokampfersäure
h. Chlorbernsteinsäure
i. Benzylaminobernsteinsäure
k. Aminobernsteinsäure

} Racemie der *i*-Körper bewiesen.

## Eigene Versuche.

a. Weinsteinsäuredimethylester. Die *l*-Weinsteinsäure habe ich bereitet durch Spaltung von Natriumammoniumracemat nach der sehr bequemen Methode von Jungfleisch[2]), die nahezu eine quantitative Ausbeute von *l*-Doppeltartrat liefert. Es wurde in Bleitartrat umgesetzt, das, mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 25 % zerlegt, ein Filtrat gab, woraus reine *l*-Weinsäure krystallisierte. Der Dimethylester wurde bereitet nach Anschütz[3]).

b. Diacetylweinsäuredimethylester. Aus den vorigen Präparaten bereitet mittels Acetylchlorid.

c. Mandelsäure. Die *l*-Mandelsäure gewann ich durch Spaltung der *i*-Säure mit Cinchonin, nach Lewkowitsch[4]).

d. Kampferoxim. Prof. E. Beckmann in Leipzig stellte mir schöne Präparate der *d*- und *l*-Oxime zur Verfügung. Auch an dieser Stelle spreche ich ihm meinen herzlichsten Dank aus. Später habe ich grössere Mengen d-Oxim dargestellt nach Auwers[5]), und ebenso das *i*-Oxim, nachdem durch Debierne[6]) ein bequemes Verfahren zur Darstellung des *i*-Kampfers bekannt wurde.

e. Carvoxim.

f. Benzoyltetrahydrochinaldin.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2385 (1899).
[2]) Siehe Gore, Chem. News **47**, 274 (1883).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1175 (1880).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1568 (1883); siehe auch Rimbach (l. c.).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 604 (1889).
[6]) Compt. rend. **128**, 1113 (1889).

Präparate von *d*- und *l*-Carvoxim wurden mir durch Prof. H. Goldschmidt in Heidelberg, von *l*- und *i*-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Herrn W. J. Pope in London freundlichst übersandt. Beiden Herren spreche ich auch meinen verbindlichsten Dank aus. Beide Körper habe ich nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Als Schmelzpunkte bezeichne ich die Temperaturen, bei denen die letzte Spur des festen Körpers verschwindet. Sie wurden bestimmt in dem von van Eyk[1]) beschriebenen Apparate; das Thermometer steckte in der schmelzenden Masse. Beim Kampferoxim erwies sich diese Methode als wenig geeignet; ich nahm hier dünnwandige Röhrchen, in denen eine kleine Menge des zu untersuchenden Gemisches geschmolzen war und bei Erstarrung die Wand mit einem dünnen Häutchen bedeckte. Die Untersuchung der Schmelztemperatur geschah in einem Bade, dessen Temperatur sehr langsam stieg.

Bei allen Versuchen wurde das Gemisch zuerst geschmolzen; die Schmelze wurde gut umgeschüttelt und wieder zum Erstarren gebracht; erst dann wurde der Schmelzpunkt bestimmt.

Beim Carvoxim sind noch die Erstarrungspunkte, d. h. die Temperaturen, bei denen die letzte Spur der Flüssigkeit verschwindet, in der letzten Spalte angegeben. Die Schmelzkurve der *d*-Antipode steigt hier auch durch den geringsten Zusatz des *l*-Körpers. Hier ist also nur eine einzige Schmelzkurve und kein eutektischer Punkt. Es folgt hieraus, dass dann auch eine Kurve von Erstarrungspunkten bestehen muss. Diese Kurve wurde bestimmt durch die thermische Methode; während der Erstarrung beobachtet man das Thermometer und eine Uhr und bestimmt die verbrauchte Zeit für die Temperatursinkung von 1°. So lange es noch Flüssigkeit giebt, wird viel Zeit verbraucht; ist alles erstarrt, so geht die Abkühlung viel schneller und regelmässiger. Der Sprung ist deutlich wahrnehmbar: beispielsweise gebe ich hier die Beobachtungen bei einem Gemische 80 % *d* : 20 % *l*, das bei 80° ganz erstarrt ist. Hätte es eine kleine Schmelzkurve des *d*-Körpers gegeben, so müsste die vollständige Erstarrung ein wenig unter 72° eingetreten sein; die Zahlen zeigen hier aber keinen Sprung. Bei Temperatursteigung konnte auch unterhalb 80° keine Spur von Schmelzen beobachtet werden, auch konnte

| Temperatur | Verbrauchte Zeit |
|---|---|
| 83° | |
| 82 | 110 Sek. |
| 81 | 115 |
| 80 | 115 |
| 79 | 70 |
| 78 | 70 |
| 77 | 65 |
| 76 | 65 |
| 75 | 60 |
| 74 | 55 |
| 73 | 55 |
| 72 | 55 |
| 71 | 50 |
| 70 | 50 |
| 69 | 50 |
| etc. | |

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 431 (1899).

das Thermometer nicht in der festen Masse bewegt werden, was oberhalb 80 % schon möglich war. Alle Beobachtungen deuteten auf die Nichtexistenz einer kleinen Schmelzkurve der *d*-, bez. *l*-Antipode.

**Weinsäure-dimethylester[1]).**
Figur 2.

| % *d*-Form | % *l*-Form | Schmelzpunkt |
|---|---|---|
| 100 | 0 | 43·3° |
| 99·02 | 0·98 | 41·7 |
| 98·49 | 1·51 | 41·6 |
| 97·61 | 2·39 | 45·0 |
| 96·70 | 3·30 | 50·6 |
| 95·42 | 4·58 | 57·0 |
| 90 | 10 | 66·8 |
| 80 | 20 | 78·7 |
| 75 | 25 | 81·8 |
| 70 | 30 | 84·2 |
| 65 | 35 | 85·9 |
| 60 | 40 | 87·3 |
| 55 | 45 | 88·5 |
| 50 | 50 | 89·4 |
| 40 | 60 | 87·4 |
| 30 | 70 | 84·2 |
| 20 | 80 | 78·6 |
| 10 | 90 | 67·0 |
| 5 | 95 | 59·5 |
| 1 | 99 | 41·6 |
| 0 | 100 | 43·3 |

**Diacetylweinsäure-dimethylester[1]).**
Figur 3.

| % *d*-Form | % *l*-Form | Schmelzpunkt |
|---|---|---|
| 100 | 0 | 104·3° |
| 90 | 10 | 99·8 |
| 80 | 20 | 95·1 |
| 70 | 30 | 90·3 |
| 65 | 35 | 87·4 |
| 60 | 40 | 84·6 |
| 55 | 45 | 83·4 |
| 50 | 50 | 83·8 |
| 45 | 55 | 83·4 |
| 40 | 60 | 84·6 |
| 30 | 70 | 90·4 |
| 20 | 80 | 95·2 |
| 10 | 90 | 99·8 |
| 0 | 100 | 104·3 |

Fig. 2.

Fig. 3.

Die drei zuerst genannten Beispiele nötigen nur zu wenigen Bemerkungen. Sehr frappant ist beim ersten Beispiel das grosse Gebiet der racemischen Form. Dasselbe gilt auch für die Weinsäuren. In den zwei anderen Beispielen (Fig. 3 und 4) hat die racemische Form das kleinere Gebiet.

[1]) Bereits mitgeteilt in der Kgl. Akad. zu Amsterdam, Sitzungsbericht 22. April 1899, S. 533.

*c.* **Mandelsäure.**
Figur 4.

| % *d*-Form. | % *l*-Form. | Schmelzpunkt. |
|---|---|---|
| 100 | 0 | 132°.8 |
| 90 | 10 | 128·1 |
| 80 | 20 | 123·2 |
| 75 | 25 | 120·6 |
| 70 | 30 | 118·2 |
| 65 | 35 | 115·8 |
| 60 | 40 | 113·0 |
| 55 | 45 | 116·8 |
| 50 | 50 | 118·0 |

*d.* **Kampferoxim**[1].
Figur 5.

| % *d*-Form. | % *l*-Form. | Schmelzpunkt. |
|---|---|---|
| 100 | 0 | 118·8° |
| 90 | 10 | 118·8 |
| 80 | 20 | 118·8 |
| 70 | 30 | 118·8 |
| 60 | 40 | 118·8 |
| 50 | 50 | 118·8 |
| 40 | 60 | 118·8 |
| 20 | 80 | 118·8 |
| 10 | 90 | 118·8 |
| 5 | 95 | 118·8 |
| 0 | 100 | 118·8 |

Fig. 4.

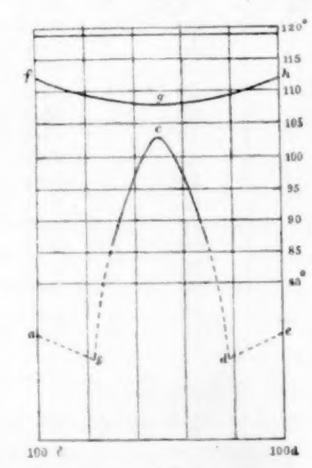


Fig. 5.

Auch bei Centnerszwers Beispielen kann man dasselbe bemerken; schmilzt die Racemform höher als die Antipoden, so hat ihre Schmelzkurve ein grosses Gebiet. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine bei Systemen zweier Körper. Die niedrigen Schmelzpunkte der Racemkörper hängen zusammen mit grösserer Löslichkeit, nicht nur in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sondern auch in den Antipoden. So ist z. B. *i*-Mandelsäure nahezu zweimal mehr in Wasser löslich als *d*- oder *l*-Mandelsäure, und ist auch *i*-Mandelsäure mehr löslich in *d*- oder *l*-Mandelsäure als umgekehrt.

Beim Benzoyltetrahydrochinaldin sind die Schmelzpunkte der Racem-

[1]) Bereits mitgeteilt in die Kgl. Akad. zu Amsterdam (Sitzungsbericht 24. Juni 1899, S. 33).

*e.* **Carvoxim**[1]).

Figur 6.

| % *d*-Form. | % *l*-Form. | Schmelzpunkt. | Erstarrungspunkt. |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 72°.0 | 72.0° |
| 99 | 1 | 72.4 | — |
| 98 | 2 | 73.0 | — |
| 95 | 5 | 75.4 | 73.0 |
| 90 | 10 | 79.0 | 75.0 |
| 80 | 20 | 84.6 | 80.0 |
| 70 | 30 | 88.2 | 85.0 |
| 60 | 40 | 90.4 | — |
| 50 | 50 | 91.4 | 91.4 |
| 25 | 75 | 86.4 | 92.0 |
| 8 | 92 | 77.4 | — |
| 1 | 99 | 72.4 | — |
| 0 | 100 | 72.0 | 72.0 |

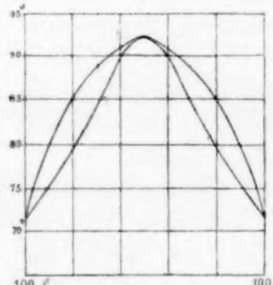


Fig. 6.

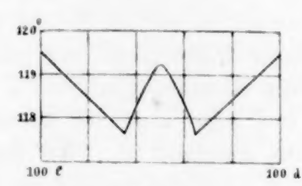



Fig. 7.

f. **Benzoyltetrahydrochinaldin.**

Figur 7.

| % *d*-Form. | % *l*-Form. | Schmelzpunkt. |
|---|---|---|
| 0 | 100 | 119.4° |
| 10 | 90 | 119.0 |
| 20 | 80 | 118.5 |
| 25 | 75 | 118.3 |
| 30 | 70 | 118.0 |
| 35 | 65 | 117.8 |
| 40 | 60 | 118.2 |
| 45 | 55 | 118.6 |
| 50 | 50 | 119.2 |

form und der *l*-Form nahezu die gleichen; die Gebiete der Schmelzkurven sind hier auch weniger verschieden. Dasselbe finden wir wieder bei drei Beispielen **Centnerszwers**: Mandelsäuremethylester, Benzylaminobernsteinsäure und Aminobernsteinsäure.

[1]) Idem (Sitzungsbericht 28. Okt. 1899, S. 215). Einen ähnlichen Verlauf habe ich auch gefunden beim Benzoylcarvoxim und beim Bihydrocarvoxim. (Note während der Korrektur.)

Auf den Zusammenhang zwischen spez. Gewicht und Schmelzpunkt hat schon Walden hingewiesen. Hat der Racemkörper ein grösseres spez. Gewicht als die Antipoden, so findet man auch einen höheren Schmelzpunkt (und geringere Löslichkeit); hat der Racemkörper ein kleineres spez. Gewicht, so gehört dazu auch eine niedrigere Schmelztemperatur (und grössere Löslichkeit). Von den Fällen, wo die Schmelzpunkte die gleichen sind, sind zu wenig Daten bekannt. Bei den Benzoyltetrahydrochinaldinen fand Pope[1]) als spez. Gewicht bei dem *l*-Körper 1.2116, bei dem *i*-Körper 1,2375.

Eine ausführlichere Besprechung verdienen die Beispiele Kampferoxim und Carvoxim. Die Schmelzkurven zeigen, dass wir hier eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen haben; wir stehen also vor der Frage: Scheidet sich aus der inaktiven Schmelze eine racemische Verbindung aus, oder erstarrt sie zu inaktiven Mischkrystallen? Im ersten Falle muss man die Mischkrystalle der ganzen Reihe als Mischkrystalle der Racemform mit der Antipoden betrachten; im zweiten Falle können sie nur als Mischkrystalle den Antipoden aufgefasst werden. Die Schmelzkurve giebt hier kein eindeutiges Resultat.

Beim Kampferoxim konnte jedoch die Frage entschieden werden, da es sich ergab dass die Racemform nur unterhalb 103° existenzfähig ist (siehe Abschnitt 4). Wir haben hier also den zweiten Fall.

Beim Carvoxim konnte die Frage bis jetzt nicht erledigt werden. Die Racemie des *i*-Carvoxims bei gewöhnlicher Temperatur ist sicher gestellt (siehe Seite 455), und ich habe keine einzige Erscheinung beobachtet, welche die Existenz der racemischen Verbindung bis zum Schmelzpunkte in Abrede stellen könnte. Weder optisch, noch dilatometrisch konnte beim *i*-Carvoxim ein Umwandlungspunkt beobachtet werden. Sicherheit, dass *i*-Carvoxim bis zum Schmelzpunkte racemisch bleibt, giebt es allerdings nicht; aber das Umgekehrte ist keinenfalls bewiesen. Ich bin jetzt mit neuen Versuchen beschäftigt, die hoffentlich hier Klarheit bringen können.

Ich habe auf diese Unsicherheit Nachdruck gelegt, da es mir vorkommt, dass Roozebooms Auseinandersetzung der Schmelzkurven bei pseudoracemischen Mischkrystallen zu fehlerhaften Schlüssen führen könnten, indem der erste von mir genannte Fall in Roozebooms Abhandlung nicht besprochen ist. Die Voraussetzung einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen der *d*- und *l*-Körper führt zu einer einzigen Schmelzkurve, die geradlinig, mit einem Maximum oder mit einem

[1]) Journ. Chem. Soc. **75**, 1073 und 1092 (1899).

Minimum verlaufen kann. Doch findet man einen solchen Verlauf, so bleibt Unsicherheit über die Natur des *i*-Körpers; denn die Voraussetzung, dass der Racemkörper mit den Antipoden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden kann, führt zu denselben Schmelzkurven. Kurz gesagt: die Figuren, von Roozeboom abgeleitet für pseudoracemische Mischkrystalle, werden wohl gefunden werden in Fällen von Pseudoracemie; werden sie aber gefunden, so darf nicht umgekehrt auf Pseudoracemie des *i*-Körpers geschlossen werden.

Um so mehr muss dieses betont werden seit den schon zitierten Versuchen Focks über die Pinonsäuren: aus diesen Versuchen soll hervorgehen, dass der Racemkörper mit den Antipoden Mischkrystalle zu bilden im stande ist. Die *i*-Pinonsäure ist monosymmetrisch und bildet mit der *d*- und *l*-Säure monosymmetrische Mischkrystalle; die d- und *l*-Säuren sind aber tetragonal und bilden mit der *i*-Säure tetragonale Mischkrystalle, die mit den reinen *d*- und *l*-Säuren krystallographisch vollkommen übereinstimmen. Eine systematische Untersuchung von Gemengen von 100% *d*- bis zu 100% l- liegt noch nicht vor, und es ist also nicht sicher, dass die Mischung in allen Verhältnissen möglich ist. Giebt es eine Lücke, so ist sie jedenfalls klein: denn Fock hat monosymmetrische Mischkrystalle mit $[\alpha]_D = 10^0$ und tetragonale mit $[\alpha]_D = 20^0$ beobachtet; die Antipoden zeigten $[\alpha]_D = \pm 130^0$. Obwohl diese Untersuchung an Vollständigkeit noch zu wünschen übrig lässt, lehrt sie doch deutlich genug, dass man den Fall von Mischkrystallen des Racemkörpers mit den Antipoden nicht übersehen darf. Roozeboom hebt diesen Fall auch hervor in einer späteren Abhandlung[1]) nämlich dass eine Verbindung zweier Komponenten mit einem der Komponenten Mischkrystalle bildet, nennt es aber fraglich, ob in solchen Beispielen eine kontinuierliche Mischungsreihe möglich ist, oder ob die Verbindung selber in diesem Falle vielleicht wohl Mischkrystall ist und keine wirkliche Verbindung. Ich glaube, dass .von näheren Untersuchungen von Carvoxim und von den Pinonsäuren die gewünschten Aufschlüsse zu erwarten sind.

### 3. Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen.

In einer Abhandlung unter demselben Titel hat Roozeboom[2] )die verschiedenen Fälle bei Systemen zweier Komponenten diskutiert. Beim Kampferoxim fand ich den Typus I, wo die Mischkrystalle sowohl im

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 411 (1899).
[2]) Diese Zeitschr **30**, 413 (1899).

$\alpha$- als im $\beta$-Zustande eine kontinuierliche Reihe bilden. Die Grenzkurve zwischen beiden Zuständen hat sich ergeben mit einem Minimum.

Die Umwandlung des Kampferoxims ist zuerst von Pope[1]) beobachtet worden; sie ist ganz leicht wahrnehmbar. Lässt man ein wenig geschmolzenes Oxim auf einem Objektglase erstarren, so entsteht eine reguläre ($\alpha$-)Form, völlig durchscheinend; wenige Sekunden später tritt eine weisse, undurchscheinende ($\beta$-)Form auf; beobachtet man den Übergang mit dem Mikroskop, zwischen gekreuzten Nikols, so nimmt man die Entstehung der doppeltbrechenden $\beta$-Form aus der regulären $\alpha$-Form durch das Auftreten der Farben war. Dieser Übergang findet bei allen Gemischen von *d*- und *l*-Kampferoxim statt. Durch vorsichtige Erwärmung kann man die $\alpha$-Form wieder hervorrufen, ohne dass die Krystalle schmelzen.

Sehr leicht wird der Übergang der $\alpha$-Form in die $\beta$-Form verzögert: beim Übergang der $\beta$-Form in die $\alpha$-Form findet keine Verzögerung statt. Die Umwandlungstemperatur liess sich schon ziemlich scharf bestimmen durch einfache Beobachtung einer kleinen Menge Oxim in einem dünnwandigen Röhrchen mittels eines Bades, dessen Temperatur sehr langsam stieg. Ich fand in diesem Wege beim reinen *d*-Oxim den Umwandlungspunkt bei 112·6°.

Dasselbe fand ich mit einem Apparate, der genauere Messungen erlaubte, nämlich dem Dilatometer. Der Übergang der $\beta$-Form in die $\alpha$-Form findet unter einer starken Volumzunahme statt; der Umwandlungspunkt war also dilatometrisch sehr scharf zu bestimmen. Das Reservoir hatte einen Inhalt von etwa 5 ccm; circa 0·2 g Oxim genügten für eine Beobachtung. Die Mischungen wurden im Reservoir gewogen und geschmolzen; die Erstarrung wurde so geleitet, dass die ganze Wand von einer dünnen Schicht bedeckt war; der Apparat wurde mit Quecksilber gefüllt.

Ich gebe hier die gefundenen Umwandlungstemperaturen[2]) bei den verschiedenen Mischungen, und als Beispiel für die Genauigkeit der Methode das Resultat einer Messung mit einem Gemisch 70 % *l*-Oxim, 30 % *d*-Oxim; die Zahlen beziehen sich auf cm einer Skala von Millimeterpapier, die auf das Kapillarrohr des Dilatometers geklebt war.

Theoretisch hätte man nur bei den reinen Antipoden und beim inaktiven Gemische einen scharfen Umwandlungspunkt erwarten können und bei den anderen Gemischen ein Umwandlungsintervall. Ich habe hier solches aber nicht beobachten können; dies kann aber nicht als

[1]) Siehe Forster, Journ. Chem. Soc. **71**, 1049 (1897).

[2]) Graphisch dargestellt in Fig V (S. 468) durch die Kurve *f g h*.

| % *d*-Form. | % *l*-Form. | Umwandlungs-temperatur. | 30 % *d*-Oxim, 7 % *l*-Oxim. | |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 112·6° | 100° | 5·60 |
| 90 | 10 | 110·6 | 102 | 5·95 |
| 50 | 50 | 109·4 | 104 | 6·30 |
| 30 | 70 | 109·7 | 106 | 6·75 |
| 10 | 90 | 110·6 | 108 | 7·10 |
| 0 | 100 | 112·6 | 109 | 7·25 |
| | | | 109·2 | 7·28 |
| | | | 109·4 | 7·32 |
| | | | 109·6 | 7·36 |
| | | | 109·7 | 7·36 bis 10·20 |
| | | | 109·8 | 10·30 |
| | | | 110·0 | 10·40 |
| | | | 111·0 | 10·95 |

ein Widerspruch gegen die Theorie aufgefasst werden. Die Kurve ist so schwach gekrümmt, dass die zweite Kurve mit der ersteren wohl fast zusammenfällt. Die höchste und die niedrigste Temperatur sind nur um 3° verschieden, und das Umwandlungsintervall bei einem zwischenliegenden Punkte ist vielleicht nur ein oder zwei Zehntelgrade; es entzieht sich also der Beobachtung.

Diese Versuche sind die ersten, bei welchen die ganze Kurve der Übergangspunkte studiert ist beim Umwandlung einer kontinuierlichen Reihe $\beta$-Mischkrystalle in eine kontinuierliche Reihe $\alpha$-Mischkrystalle bei einem System zweier Komponenten.

### 4. Übergang zwischen den drei Typen inaktiver Körper.

Wir haben im Vorigen schon oftmals Nachdruck darauf gelegt, dass alle Schlüsse auf die Existenz von Racemkörpern, pseudoracemischen Mischkrystallen oder Konglomeraten nur gültig sind für das Temperaturgebiet, auf das sich die Versuche beziehen. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass ein inaktiver Körper bei einer Temperatur racemisch sein kann, bei einer anderen Temperatur Mischkrystall oder ein Konglomerat etc. van't Hoff wies nach, dass Natriumammoniumracemat unterhalb 28° sich in ein Konglomerat der Antipoden spaltet; später sind mehrere solche Beispiele bekannt geworden. Vom Standpunkte der Phasenregel sind diese Fälle schon ziemlich kompliziert, indem sie sich auf Doppelsalze beziehen[1]); einfacher ist das Beispiel des Ammoniumbimalats[2]), aber auch hier, wie in den anderen Fällen, unterscheiden sich die Antipoden und der Racemkörper in Krystall-

[1]) Siehe die Bemerkung Roozebooms, diese Zeitschr. **28**, 497, Fussnote.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1749 (1897); **31**, 534 (1898).

wassergehalt; das Wasser spielt hier also eine Rolle, und man hat kein System zweier, sondern dreier Körper.

Umwandlungen, bei welchen kein dritter Körper zutritt, sind von Kipping und Pope bekannt geworden. Übergangstemperaturen waren jedoch nicht gemessen, und ebensowenig waren diese Umwandlungen studiert worden bei aktiven Gemischen der Antipoden.

Roozeboom hat auch diese Verhältnisse theoretisch untersucht[1]); ich beschränke mich hier auf eine Mitteilung meiner Versuche über das Kampferoxim.

Schmilzt man ein wenig *i*-Kampferoxim auf einem Objektgläschen, und beobachtet man das Präparat zwischen gekreuzten Nikols mit dem Mikroskop, so sieht man zuerst die Erstarrung zu $\alpha$-Mischkrystallen, die sich nach kurzer Zeit in die $\beta$-Form umwandeln. Nach einiger Zeit (Pope[2]), der diese Beobachtung zuerst machte, sagt: „a few minutes", ich habe immer wohl einige Stunden warten müssen) sieht man wenige kleine durchscheinende Stückchen, deren Zahl immer grösser wird, und die mehr und mehr das ganze Feld einnehmen. Nach einem Tage ist die Umwandlung vollständig: das ganze Feld zeigt eine granulierte Masse, und die Farben der doppeltbrechenden $\beta$-Formen sind verschwunden. Eine solche Umwandlung zeigen die reinen *d*- und *l*-Oxime nicht.

Diese Umwandlung ist zu deuten als die Entstehung der Racemform aus den inaktiven Mischkrystallen; den Racemkörper bekommt man auch aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Umwandlung findet ganz im festem Zustande statt, ohne Zutritt eines dritten Körpers; es hat also nichts Überraschendes, dass ziemlich starke Verzögerungserscheinungen auftreten.

Wenn die Voraussetzung, dass hier ein Racemkörper entsteht, richtig ist, so muss diese Umwandlung sich auch vollziehen bei anderen Mischungsverhältnissen, jedoch in geringerem Masse. Dies fand ich bestätigt. Präparate von Mischungen 40 % *d*-, 60 % *l*- (oder umgekehrt) zeigten nach einem Tage dieselbe Umwandlung, doch war die Umsetzung weniger fortgeschritten; nach zwei Tagen waren ca. $^2/_3$ umgewandelt. Präparate von Mischungen 30 % *d*-, 70 % *l*- (oder umgekehrt) zeigten nach einem Tage keine Umwandlung, nach zwei Tagen wenig Umwandlung; nach einer Woche war die Umsetzung bis zu ca. $^1/_3$ des Feldes fortgeschritten. Mischungen von 25 % *d*-, 75 % *l*- (oder umgekehrt) zeigten keine Umwandlung mehr, auch nicht nach

[1]) Diese Zeitschr. 28, 512 (1899).

[2]) Forster, Journ. Chem. Soc. 71, 1049 (1897).

drei Wochen. Auch ein Aufenthalt von einer Woche in einem Bade von — 7° konnte keine Umwandlung hervorrufen. Es war jetzt wichtig, die Temperaturen zu bestimmen, bei welchen der entstandene Racemkörper sich wieder in Mischkrystalle umsetzte. Das Dilatometer gab hier nicht die geringste Andeutung. Ein Präparat des inaktiven Oxims, das sich in racemische Verbindung umgewandelt hatte, erlitt durch Erwärmung bis zu 100° keine Änderung; die Übergangstemperatur musste also oberhalb 100° liegen.

Bessere Resultate ergab die optische Methode. Die Präparate wurden mikroskopisch zwischen gekreuzten Nikols beobachtet, während sie im Luftbade erwärmt wurden[1]. Ich fand auf diesem Wege als Umwandlungstemperaturen:

| | | |
|---|---|---|
| Mischung | 50 % *d*-, 50 % *l*- | 103°, |
| „ | 40 % *d*-, 60 % *l*- oder umgekehrt | 97°, |
| „ | 30 % *d*-, 70 % *l*- „ | 86°. |

Beim inaktiven Gemisch verschwand die granulierte Masse bei 103° schnell, und traten die Farben der $\beta$-Mischkrystalle auf. Beim Gemisch mit 40 % *d*- oder *l*- beobachtete ich schon bei 85° einige Umsetzung; bei Erwärmung schritt sie regelmässig fort, war aber bei 94° noch nicht zu Ende, auch nicht nach einer halben Stunde. Bei 97° war die Umsetzung vollständig. Auch beim Gemisch von 30 % *d*- oder *l*- beobachtete ich bei Erwärmung eine stufenweise Umwandlung, bis sie bei 86° vollständig stattgefunden hatte.

Selbstverständlich sind diese Angaben nicht so genau wie die dilatometrischen. Die Hauptsache ist aber, dass der graduelle Verlauf der Umsetzung bei aktiven Gemischen mit Sicherheit beobachtet werden konnte. Stellt man die Resultate graphisch dar (s. Fig. 5, Kurve *bcd*, S. 468), so fragt es sich sogleich: welchen Verlauf hat die Kurve unterhalb 86°? Setzt sie sich bis zur gewöhnlichen Temperatur fort, so müssen bei dieser Temperatur auch Mischkrystalle mit einem grossen Überschuss von einem der Antipoden existenzfähig sein. Aus Versuchen ging hervor, dass dies nicht der Fall ist. Ich löste 4 g *d*-Oxim mit 1 g *l*-Oxim in wässerigem Alkohol von 51 %; die Lösung schied bei 25° Krystalle aus, die sich, im Polarimeter geprüft, als reines *d*-Oxim erwiesen. Es unterliegt gar keinem Zweifel, dass *i*-Kampferoxim bei gewöhnlicher Temperatur racemisch ist. Die Krystalle von *d*-Oxim und *i*-Oxim sind leicht zu unterscheiden. Lässt man die alkoholische Lösung eines Gemisches von *d*-Oxim und *i*-Oxim verdunsten, so sieht

---

[1] Der Apparat ist beschrieben von van Eyk, diese Zeitschr. **30**, 446 (1899).

man die Krystalle des *d*-Oxims und des *i*-Oxims sich nebeneinander ausscheiden.

Der Schluss ist also ganz eindeutig: das Gebiet der Mischkrystalle ist nach unten begrenzt. Dies führt uns zu dem punktierten Teil der Figur 5. Leider habe ich die Lage der Punkte *a*, *b*, *d* und *e* nicht bestimmen können. Ich habe versucht, sie durch Löslichkeitsbestimmungen zu finden, stiess dabei aber auf Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden sind. Die Versuche werden fortgesetzt, und ich hoffe, bald Näheres darüber berichten zu können.

Es würde viel Interesse haben, die entworfenen punktierten Kurven wirklich zu bestimmen; man hätte dann ein ausgezeichnetes Beispiel zur Demonstration der vollkommenen Vergleichbarkeit von Mischkrystallen mit einer homogenen flüssigen Phase, die aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Die völlige Übereinstimmung der entworfenen Figur mit der Schmelzkurve von Fig. 4 ist ganz einleuchtend.

Ich glaube, dass auch beim Carvoxim eine solche Kurve existieren muss, denn auch hier hat man bei den Schmelztemperaturen Mischkrystalle, bei gewöhnlicher Temperatur aber racemische Verbindung neben den reinen Antipoden und nicht neben Mischkrystallen (siehe S. 455). Ich habe jetzt neues Versuchsmaterial dargestellt, an welchem ich diese Untersuchungen fortzusetzen gedenke.

## Zusammenfassung.

Diese Abhandlung giebt eine Übersicht über unsere Kenntnis von Racemkörpern im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande. Mitteilungen sind gemacht über die Schmelzkurven mehrerer Systeme optischer Antipoden und über das Verhalten von Gemischen von *d*- und *l*-Kampferoxim bei verschiedenen Temperaturen. Die Umwandlung zweier kontinuierlichen Reihen Mischkrystalle in einander wurde vollständig untersucht; die Umwandlung von Mischkrystallen in Verbindungen konnte beim Kampferoxim über ein grosses Trajekt studiert werden.

Herrn Professor Bakhuis Roozeboom, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Amsterdam, 4. April 1900.

# Zur Theorie der Kapillarität.

Von

Dr. G. Bakker.

(Mit 6 Figuren im Text.)

## 1. Thermische Druck- und Kapillarkräfte.

Noch immer wird, auch in den neuesten Handbüchern, das Gesetz von Jurin auf folgende Weise bewiesen. Man betrachtet (Fig. 1) einen Punkt $A$ vertikal unter der freien ebenen Oberfläche der Flüssigkeit und einen Punkt $B$ z. B. unter der niedrigsten Stelle des Meniskus. Die Drucke sollen dann resp. pro Flächeneinheit $K + z$ und $K - \frac{2H}{r} + h + z$ [1]) sein, wenn $K$ den Molekulardruck von Laplace bedeutet und $h$ die Höhe des Punktes $B''$ oberhalb $A'$ ist. Die Gleichheit dieser Drucke giebt dann weiter: $h = \frac{2H}{r}$.

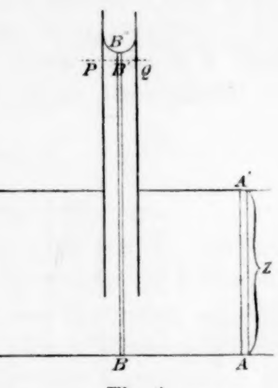


Fig. 1.

Da diese Betrachtung leicht zu falschen Auffassungen Anlass geben kann, so sei es mir gestattet, hierüber einige Bemerkungen zu machen.

Erstens ist der Druck in $A$ pro Flächeneinheit ganz und gar nicht so gross, wie durch $K + z$ angedeutet wird, sondern nur $p + z$, wenn $p$ den äusseren Druck darstellt. Um das verständlich zu machen, ist es nur nötig, zu bemerken, dass rings um den Flüssigkeitsfaden $AA'$ die hydrostatischen Drucke einander im Gleichgewicht halten. Die Differenz der Drucke bei $A$ und $A'$ wird deshalb $z$. Betrachten wir weiter den Flüssigkeitsfaden $BB'$. Konstruieren wir eine horizontale Ebene $PQ$ in einem Abstande vom niedrigsten Punkte des Meniskus gleich dem Radius der Wirkungssphäre, so sind die hydrostatischen Drucke

[1]) Wir setzen die Dichte gleich Eins.

unter dieser Ebene rings um das Säulchen wieder im Gleichgewicht, und wir haben nur die Kräfte am oberen Ende $B'B''$ zu betrachten. Somit ist also der hydrostatische Druck in $B$, welcher dem in $A$ gleichkommt, gleich $p+z$. Die Kräfte um $B'B''$ sind, wie überall in der Flüssigkeit, zweierlei Natur. Erstens sind es die kapillaren Anziehungskräfte des Segmentes oberhalb $PQ$ und zweitens der thermische Druck[1]. Im Innern der Flüssigkeit ist die Resultante (die Differenz) dieser beiden Kräfte der hydrostatische Druck, aber in der Nähe des Meniskus verhält sich die Sache ganz anders. Thermischer Druck und Kohäsion (kapillare Anziehungskräfte) können beide im Inneren der Flüssigkeit als Drucke, normal auf eine Flächeneinheit, berechnet werden; in Wirklichkeit sind sie aber ganz verschiedener Natur. Der thermische Druck ist primär ein Druck normal auf eine Fläche, die Kohäsion wird nur als ein Druck auf eine Fläche berechnet, oder anders gesagt: das Wirkungsfeld des ersten ist eine Fläche, das des zweiten ein Raum. Ich bin der Meinung, dass gerade hierauf die Erklärung des Gleichgewichts in der Kapillarröhre beruht. Rings um das obere Ende $B'B''$ des Flüssigkeitsfadens sind die thermischen Drucke wieder im Gleichgewicht, die kapillaren Anziehungskräfte geben aber eine Resultante nach oben. Die Ursache der Erscheinung ist also nicht allein die Gestaltsänderung der Oberfläche[2], sondern auch die Charakterdifferenz des thermischen Druckes und der Kohäsion. Wären die beiden Kräfte derselben Natur, so würde die Erscheinung ausbleiben[3].

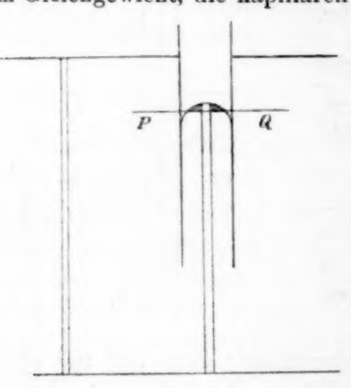


Fig. 2.

Die Erscheinung des kapillaren Niederdruckes wird ebenso leicht erklärt. Denken wir uns (Fig. 2) wieder eine Ebene, parallel der Tangentialebene im obersten Punkte des Meniskus in einem Abstande gleich dem Radius der Wirkungssphäre, so sind die hydrostatischen Drucke rings um den Flüssigkeitsfaden unterhalb $PQ$ wieder

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 145—154 und Abhandlung Kgl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1894/95, S. 212.

[2]) Diese Gestaltsänderung ist wieder eine Folge der Charakterdifferenz der beiden Kräfte an der Grenzfläche der Flüssigkeit und Gefässwand.

[3]) Bei einer kinetischen Auffassung einer Flüssigkeit ist es deshalb nicht gestattet, die Kohäsion allein bei Berührung der Molekeln während des Stosses wirken zu lassen.

im Gleichgewicht. **Oberhalb** $PQ$ sind nur die thermischen Drucke im Gleichgewicht, während die Kapillarkräfte eine Resultante nach unten haben. Hieraus folgt der Beweis.

Wie wir sehen, ist die Betrachtung der Konstante $K$ von Laplace nicht unmittelbar nötig. Bei den gewöhnlichen Beweisen fällt sie dann auch gleich aus der Gleichung alsbald heraus. Wäre die Dichte überall, auch in der Grenzschicht, konstant, so würde $H$ auf dieselbe Weise von der Dichte abhängen, wie $K$: porportional der anziehenden und angezogenen Masse und deshalb proportional dem Quadrate der Dichte. Wir könnten in diesem Falle unmittelbar behaupten (vorausgesetzt, dass die Wirkungssphäre eine Konstante ist):

$$\frac{H}{K} = \text{konstans.}$$

Das Schwimmen kleiner Körper, die schwerer als die Flüssigkeit sind, wird auf ähnliche Weise erklärt. Der thermische Druck und die Kapillarkräfte unmittelbar unter $AB$ liefern den hydrostatischen Druck, welcher in allen Punkten der horizontalen Ebene $PQ$ pro Flächeneinheit gleich ist

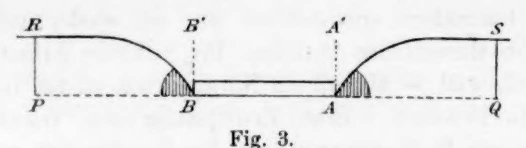


Fig. 3.

und auf die bekannte Weise berechnet wird. Es bleiben nun noch die Wirkungen der Segmente bei $A$ und $B$ **oberhalb** der Ebene $PQ$ übrig. Man sieht unmittelbar, dass der von den Segmenten ausgeübte thermische Druck nur ein verschwindend kleines Wirkungsfeld hat, während die kapillaren Anziehungskräfte vertikale Komponenten liefern; sie haben einen ganzen **Raum** als Wirkungsfeld. Ist $z = f(xy)$ die Gleichung der Flüssigkeitsoberfläche rings um den schwimmenden Körper, so kann mit Hilfe der Gleichung $z = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ der bekannte Satz von Laplace bewiesen werden, dass die Wirkung der Kapillarkräfte dem Gewicht der Flüssigkeit, welche die Höhlung ringsum $ABB'A'$ ausfüllen kann, gleich ist[1]). Die Gleichung $z = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ giebt also die Berechnung, die Erklärung des Gleichgewichts ist aber in obigen Betrachtungen enthalten.

[1]) Dieser Satz ist von Dr. van Schaik durch genaue Untersuchungen experimentell bewiesen. Siehe „Maandblad van Natuurwetenschappen, Amsterdam" 14. Jaargang 1887.

Übrigens kann der Satz von Laplace auch ohne Hilfe der Gleichung $z = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ bewiesen werden. Betrachten wir alles im Inneren des Raumes $RPBAQSR$ als ein System für sich, so sind die horizontalen hydrostatischen Drucke im Gleichgewicht, während der Druck auf die untere Fläche $PBAQ$ nach oben gerichtet das Gewicht einer Flüssigkeitssäule $PBAQSR$ gleichkommt. Deshalb:

Gew. d. Flüssigkeitssäule $PBAQSRP =$
$=$ Gew. d. Körpers $+$ Gew. $(RBP + SAQ)$ oder

Gew. d. Körpers $=$ Gew. der Flüssigkeitsmasse $RBASR$.

Weiter:

Gew. d. Körpers $=$ Gew. d. Flüssigkeitsmasse $ABB'A'$ — Kapillarkräfte der Segmente.

Die Gleichheit der linken Glieder giebt:

Kapillarkräfte d. Segmente $=$ Gew. d. Flüssigkeitsmasse $(RBB' + SA'A)$.

Gauss, welcher das Prinzip der virtuellen Verschiebungen anwendet, redet auch nur von kapillaren Anziehungskräften. Dass die Methode des grossen Geometers einwandsfrei ist, ist wieder eine Folge des Charakters des thermischen Druckes. Die virtuelle Arbeit dieser Kraft ist immer Null, weil es überall ein Normaldruck ist im Gegensatz zu den Kapillarkräften. Eine Erweiterung der Gaussschen Methode ist die von F. Neumann, wo das Prinzip der virtuellen Verschiebungen für jedes Volumelement angewendet wird. „Sei $m$ ein Massenteilchen mit den Koordinaten $x, y, z$; auf dasselbe wirke eine Kraft, deren Komponenten $mX, mY, mZ$ seien, so ist zum Gleichgewicht erforderlich, dass:

$$\Sigma m\,(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) = o \tag{I}$$

für solche Verrückungen, die mit den Bedingungen des Systems verträglich sind. Diese Bedingungen bestehen darin, dass für jedes Volumelement:

$$(dv) = \text{konst.} \tag{II}$$

oder:

$$\delta(dv) = o. \tag{II a}$$

Solcher Bedingungen, wie sie II a angiebt, sind so viele vorhanden, als Volumenelemente."

Sind nun $\mu_1 \mu_2$ u. s. w. näher zu bestimmende Koëffizienten, so erhält man:

$$\Sigma\, m\,(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) + \Sigma\mu\,\delta(dv) = o. \tag{III}$$

Ist $V$ das Potential der kapillaren Anziehungskräfte, so wird III:

$$-\Sigma m\,\delta V + \Sigma\mu\,\delta\,(dv) = o.$$

Da $\delta\,(dv) = dx\,dy\,dz\left\{\frac{\delta\delta x}{\delta x} + \frac{\delta\delta y}{\delta y} + \frac{\delta\delta z}{\delta z}\right\}$,

wird die letzte Gleichung:

$$-\Sigma m\delta V + \Sigma\mu\left\{\frac{\delta\delta x}{\delta x} + \frac{\delta\delta y}{\delta y} + \frac{\delta\delta z}{\delta z}\right\} d\tau = o.$$

Ist $\varrho$ die Dichte der Flüssigkeit, so wird $m = \varrho\,dx\,dy\,dz$, und die Gleichgewichtsbedingung geht über in:

$$\iiint dx\,dy\,dz\left\{-\varrho\left(\frac{dV}{dx}\delta x + \frac{dV}{dy}dy + \frac{dV}{dz}dz\right) + \mu\left(\frac{\delta\delta x}{\delta x} + \frac{\delta\delta y}{\delta y} + \frac{\delta\delta z}{\delta z}\right)\right\} = o.$$

Durch partielle Integration erhält man:

$$-\iiint\left[\left(\varrho\frac{dv}{dx} + \frac{d\mu}{dx}\right)\delta x + \left(\varrho\frac{dv}{dy} + \frac{d\mu}{dy}\right)dy + \left(\varrho\frac{dv}{dz} + \frac{d\mu}{dz}\right)dz\right]dx\,dy\,dz +$$
$$+\iint\mu\left[\delta x\cos(Nx) + \delta y\cos(Ny) + \delta z\cos(Nz)\right]do = o, \qquad \text{(IV)}$$

wo $do$ ein Flächenelement der Flüssigkeitsoberfläche bedeutet.

Über $\mu$ wird nun so verfügt, dass der Faktor jedes $\delta x$ in dem dreifachen Integrale verschwindet; dann ist, da $\delta x, \delta y, \delta z$ völlig willkürlich sind, zum Verschwinden des in Rede stehenden dreifachen Integrals erforderlich, dass die Faktoren von $dy$ und $dz$ verschwinden. Infolge der so über $\mu$ getroffenen Verfügung wird also:

$$\frac{\partial\mu}{\partial x} + \varrho\frac{\partial V}{\partial x} = o; \quad \frac{\partial\mu}{\partial y} + \varrho\frac{\partial V}{\partial y} = o, \quad \frac{\partial\mu}{\partial z} + \varrho\frac{\partial V}{\partial z} = o. \qquad \text{(V)}$$

Neumann folgert nun aus letzten Gleichungen, dass $\mu$ den hydrostatischen Druck darstellt. Ich glaube, dass diese Behauptung nicht gestattet ist. Denn die Flüssigkeitselemente werden auch gegeneinander verschoben, und die Kapillarenergie ist abhängig von der Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche. Die virtuelle Arbeit der inneren Kräfte ist also im allgemeinen nicht Null. $V$ bedeutet also das Potential der äusseren und inneren Kräfte. Die Grösse $\mu$ ist deshalb nicht der hydrostatische Druck, sondern der thermische Druck. (Siehe diese Zeitschrift **14**, 448, Gleichung III.)

Das Flächenintegral der Gleichung IV kann, wenn $\delta N$ eine Verrückung längs der Normalen bezeichnet, geschrieben werden:

$$\int\mu\delta N do.$$

Nach (V) wird also die Gleichgewichtsbedingung:

$$\int\mu\delta N do = o.$$

Für die freie Oberfläche der Flüssigkeit ist $\delta N$ ganz beliebig. Die Erfüllung der letzten Gleichung erfordert also:

$$\mu = o \text{ oder } V = \text{konstanz.}$$

Man sieht also, dass die Bemerkung über $\mu$ die Folgerungen von Neumann nicht berührt. Indessen fand ich es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, wie noch immer hydrostatischer und thermischer Druck mit einander verwechselt werden. Weiter war es eine gute Gelegenheit, die Aufmerksamkeit auf die schöne Theorie zu lenken.

## Die Oberflächenspannung.

Die bekannte Grösse $H$ von Laplace tritt hauptsächlich auf zweierlei Weise auf. In obenstehenden Betrachtungen war es eine Kraft, die durch ein Flüssigkeitssegment auf einen anderen Teil der Flüssigkeit ausgeübt wird. Sie kann aber auch den Charakter einer Spannung haben, wie in der Theorie der Elastizitätskräfte. Denken wir uns z. B. zwei lange, schmale Streifen aus einem leichten, festen Stoff verfertigt. Verbinden wir diesen Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 4

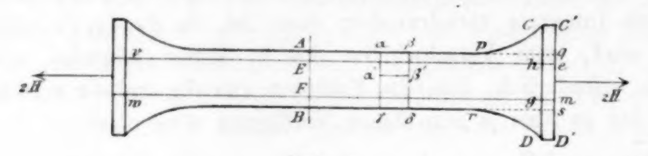



Fig. 4.

ein Durchschnitt normal auf die Oberfläche der Lamelle und auf die Streifen. $AB$ ist die Dicke, und wir wählen die Breite eins.

Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen $CD$ und $LM$ gleiche Kräfte nach aussen einwirken lassen, und dann sind diese Kräfte, als eine zweifache Kraft, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung. Betrachten wir den Teil $ABDD'C'CA$ als ein System für sich. Die vertikalen Komponenten des äusseren Druckes auf $ApC$ und $BrD$ sind entgegengesetzt gleich, und das ist auch der Fall bei den horizontalen Componenten des äusseren Druckes gegen $pC$, $rD$ einerseits und $C'q$, $D's$ andererseits. Wir haben also nur die Wirkung der Flüssigkeit links von $AB$ und den Aussendruck gegen den Flächenteil $qS$ in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von $AB$ zerfällt wieder in zwei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, der Oberflächen der Lamelle parallel, in Abständen gleich der Dicke der Kapillarschicht. Es seien diese Ebenen $vh$

und $wg$. Die Wirkung gegen $EF$ ist der hydrostatische Druck, welcher dem Aussendrucke gleich ist. Die Wirkungen gegen $EF$ und $em$ sind daher im Gleichgewicht. Nennen wir die Gesamtwirkung von thermischem Druck und Kohäsion in der Kapillarschicht pro Flächeneinheit parallel der Oberfläche der Lamelle $p_2$, so ist die Wirkung, als ein Flächenintegral über $AE$ betrachtet, gleich $\int_0^{h_1} p_2\,dh$, wenn $h_1$ die Dicke der Kapillarschicht bedeutet. Gegen $qe$ ist der Druck der gewöhnliche Aussendruck, welchen wir mit $p_1$ bezeichnen. Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen $qe$ und $AE$ ist deshalb:

$$\int_0^{h_1} (p_1 - p_2)\,dh.$$

Eine ähnliche Betrachtung bei $FB$ giebt dasselbe Resultat. Also:

$$2\int_0^{h_1} (p_1 - p_2)\,dh = 2H \quad \text{oder:}$$

$$H = \int_0^{h_1} (p_1 - p_2)\,dh, \tag{1}$$

wenn $H$ die Oberflächenspannung bedeutet.

Eine einfache Betrachtung in Bezug auf das Säulchen $\alpha\beta\gamma\delta$ lehrt uns weiter, dass der Druck in einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der Lamelle dem Aussendruck $p_1$ gleich sein muss. Betrachten wir den Teil $\alpha\beta\beta'\alpha'$, wo $\beta'\alpha'$ parallel $\beta\alpha$ ist. Dieses Säulchen ist im Gleichgewicht unter den Wirkungen des Aussendruckes $p_1$ auf $\alpha\beta$, der hydrostatischen Drucke gegen die Seitenflächen und des hydrostatischen Druckes gegen $\alpha'\beta'$. Denken wir uns nun die Lamelle im Zentrum der Erde, so müssen die hydrostatischen Drucke gegen $\alpha'\beta'$ und $\alpha\beta$ gleich sein, da die Drucke auf die Seitenflächen aus Symmetriegründen allein schon im Gleichgewicht sind[1]).

Der hydrostatische Druck ist also kein Skalar, sondern ein Vektor in der Kapillarschicht. In dem Ausdrucke, welchen wir für $H$ gefunden haben, kann deshalb $p_1$ als der Druck senkrecht auf die Oberfläche der Lamelle und $p_2$ als der Druck parallel derselben betrachtet werden. Dass in der Kapillarschicht der hydrostatische Druck ein Vektor sein kann, ist leicht zu verstehen. Dieser Druck, d. h. die ganze Wirkung zwischen zwei einander berührenden Flüssigkeitsteilen ist das Resultat zweier Kräfte verschiedenen Charakters (thermischer Druck und Kohäsion), und eine derselben, die Kohäsion, kann unmöglich unabhängig von der Richtung sein, da die Dichteänderung in der Kapillarschicht hiervon

[1]) Auch wenn die Dichte sich in der Kapillarschicht ändert.

abhängig ist. Fassen wir die andere Kraft (den thermischen Druck) als Skalar auf und nennen die Kohäsion senkrecht und parallel zu der Oberfläche der Lamelle resp. $S_1$ und $S_2$, so können wir also auch setzen:

$$H = \int_0^h (S_2 - S_1)\, dh. \qquad (2)$$

Man kann sich nun fragen, ist diese Grösse $H$ dieselbe wie die bei der Betrachtung des Gesetzes von Jurin (Fig. 1)?

Die Werte für $H$, durch Experimente nach den zwei oben betrachteten Methoden gefunden, stimmen im allgemeinen gut überein. Eine vollständige Theorie aber muss durch Berechnung untersuchen, ob wirklich die beiden Auffassungen identisch sind. Rechnen können wir aber am bequemsten, wenn wir die Potentialfunktion der Kapillarkräfte wissen. Wir wollen nun die einfachste Funktion suchen, welche den verschiedenen Forderungen der Kapillaritätstheorie genügt, und zeigen, dass diese Funktion die Potentialfunktion ist, welche van der Waals in seiner schönen thermodynamischen Theorie der Kapillarität für die wahre hält.

## Potentialfunktion der Kapillarität.

Die Annahme des Bestehens von Molekeln ist eine Hypothese. Niemals nehmen wir Wirkungen zwischen einzelnen Molekeln wahr. Giebt es Molekeln, so sind die Kräfte, welche wir studieren, immer Kräfte zwischen Molekülkomplexen. Eine Theorie der Kapillarität kann nun auf zweierlei Weise begründet werden. Erstens können wir uns ein homogenes Agens konstruieren, welches in seinen totalen Wirkungen dieselben Kräfteverhältnisse zeigt, wie die Flüssigkeit. Zweitens kann man sich die Flüssigkeit als eine Sammlung direkter, bewegender Teilchen denken und auf diese die Gesetze der Mechanik anwenden. Der ersten Methode wollen wir folgen. Diese Methode ist nicht weniger wissenschaftlich als die zweite, denn sie giebt ein Bild der wirklich wahrgenommenen Erscheinungen. Allein wir müssen uns klar machen, dass z. B. eine Potentialfunktion, die auf diese Weise erhalten wurde, etwas ganz anderes sein kann, wie die zwischen zwei Molekeln, denn die Funktion, welche wir ableiten wollen, ist eine Potentialfunktion für die Raumelemente des konstruierten Agens. Es wäre z. B. sehr wohl denkbar, dass die Materie der Atome und Molekeln einander beeinflussen nach statischen Gesetzen, während das zu konstruierende Agens eines ganz anderen Potentials bedarf. Suchen wir für letzteres eine Potentialfunktion, welche die Gesamtwirkung der Teile unelektrischer Körper

darstellen soll, so muss aber für Abstände, die gegenüber dem Diameter der Molekeln gross sind, das Newtonsche Potential zu Tage treten. Fassen wir die Newtonsche und Kapillarkraft als verschiedene Äusserungen der Materie auf und lassen bei unseren Betrachtungen die Kräfte der ersten Kategorie beiseite, so muss das Potential für grosse Abstände konstant oder Null werden. Wir folgen der letzten Methode.

Die Kapillarkräfte wirken nur auf unmessbar kleine Abstände. Das Potential in einem Punkte im Inneren der Flüssigkeit soll also nur abhängen von der Materie innerhalb einer Wirkungssphäre, deren Zentrum der betrachtete Punkt ist. Das Potential ist also der Dichte in dem betrachteten Punkte proportional. (Wir denken an eine bestimmte Flüssigkeit und setzen die Konstante des Potentials gleich Null.) Im Inneren der Flüssigkeit haben wir also für das Potential:

$$\psi = -C\varrho, \qquad (\varrho = \text{Dichte})$$

oder, was für die folgenden Rechnungen bequemer ist:

$$q^2\psi = -4\pi f\varrho, \tag{2}$$

wo $q^2$ und $f$ neue Konstanten darstellen.

Die Kraft ist im Inneren des Agens (wir wollen es in der Folge Flüssigkeit nennen) Null, deshalb:

$$-\frac{d\psi}{dx} = 0, \quad -\frac{d\psi}{dy} = 0, \quad -\frac{d\psi}{dz} = 0,$$

und auch:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = 0,$$

oder:

$$\Delta^2\psi = 0. \tag{3}$$

Denken wir uns, dass die Flüssigkeit die Gestalt eines Würfels hat, und wählen wir ein Koordinatensystem, dessen Axen durch den Mittelpunkt des Würfels gehen, während sie den Kanten parallel laufen. Dann können wir für einen Punkt ausserhalb des Würfels über eine bestimmte Entfernung von der Kante die Kraftlinien als parallel und senkrecht zu den Seitenflächen betrachten. Wir haben also z. B. für einen Punkt auf der positiven Seite der X-Axe in unmittelbarer Nähe ausserhalb des Würfels:

$$-\frac{d\psi}{dy} = 0 \text{ und } -\frac{d\psi}{dz} = 0 \text{ und } \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = 0.$$

In einer Richtung parallel der positiven X-Axe muss das Potential schnell bis zu Null abnehmen. Eine einfache (vielleicht die einfachste) Funktion, welche dieser Forderung genügt, ist $Ae^{-qx}$, wenn nur $q$ gross genug gewählt wird. Also wenn:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = 0 \text{ und } \varrho = 0,$$

haben wir: $$\psi = A e^{-qx},$$
oder durch zweimalige Differentiation:
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = q^2\psi.$$

Auf ähnliche Weise zeigen wir, wenn:
$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0 \text{ und } \varrho = 0,$$
dass:
$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = q^2\psi,$$
und ferner:
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = 0 \text{ und } \varrho = 0$$
fordert:
$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = q^2\psi.$$

Weiter haben wir schon gefunden, dass, wenn $\varrho$ von Null verschieden ist und:
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{dy^2} + \frac{\partial^2\psi}{dz^2} = 0:$$
$$q^2\psi = -4\pi f\varrho.$$

Alle diese Forderungen lassen sich nun als eine einzige Differentialgleichung schreiben:
$$\Delta^2\psi = q^2\psi + 4\pi f\varrho. \tag{4}$$

Das beobachtete Potential genügt also letzterer Gleichung. Wir müssen nun weiter sehen, welches die Potentialfunktion ist, die zu diesem Potential Anlass giebt, und was sie weiter für die Kapillarschicht leistet.

In seinen „Allgemeinen Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen mit besonderer Rücksicht auf die elektrischen Wirkungen" (Leipzig 1896, Verlag von B. G. Teubner) gelangt Dr. C. Neumann zu folgendem Satze:

Es sei gegeben irgend ein System von Konduktoren und Isolatoren. Jeder Isolator sei mit einer festen elektrischen Verteilung in seinem Inneren und zugleich mit einer festen elektrischen Belegung an seiner Oberfläche versehen. Andererseits sei jeder Konduktor entweder zur Erde abgeleitet oder aber isoliert und mit einer gegebenen Elektrizitätsmenge geladen.

Alsdann wird für dieses System, unter Zugrundelegung der Potentialfunktion:
$$\varphi(z) = \frac{Ae^{-\alpha r}}{r} + \frac{Be^{-\beta r}}{r} + \frac{Ce^{-\gamma r}}{r} + \cdots$$

stets ein elektrischer Gleichgewichtszustand existieren, falls nur die Konstanten $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ alle **positiv**, und die Konstanten $A, B, C$ alle von einerlei Vorzeichen sind.

Zu diesen Bedingungen wird offenbar für den besonderen Fall, dass die Reihe ins Unendliche fortschreitet, noch die hinzuzufügen sein, dass die Reihe konvergiert, sowie auch die, dass das Integral:

$$\int \varphi(r) \varrho \, dt$$

einen bestimmten Sinn habe.

Für das Potential $\psi$ eines Agens, welches der **Potentialfunktion** $\varphi(z)$ genügt, leitet **Neumann** Differentialgleichungen ab, welche für den Fall, dass nur ein Glied betrachtet wird, übergeht in die Gleichung:

$$\Delta^2 \psi = \alpha^2 \psi - 4\pi A \varrho.$$

Für $A = -f$ und $\alpha^2 = q^2$ also:

$$\Delta^2 \psi = q^2 \psi + 4\pi f \varrho.$$

Das heisst: das eingliedrige Potentialgesetz genügt der Differentialgleichung, welche wir als einfachste Funktion für die Kapillarkräfte aufgefunden haben. Wir gehen aber weiter und beweisen folgenden Satz:

Ist irgend ein homogenes Massensystem gegeben, und ist ferner $\psi$ eine im ganzen Raume gegebene Funktion von $x, y, z$, welche folgenden drei Bedingungen genügt:

1. $\psi$ und seine ersten Derivierten nach $x, y, z$ sind überall stetig;

2. mit Ausnahme gewisser Stellen (die aber keine **räumliche Ausdehnung** haben) ist im ganzen Raum:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = q^2 \psi + 4\pi f \varrho, \tag{I}$$

wo $\varrho$ die Dichtigkeit des Massensystems im Punkte $x, y, z$, bezeichnet;

3. die Produkte:

$$x\psi,\ y\psi,\ z\psi,\ x^2 \frac{d\psi}{dx},\ y^2 \frac{d\psi}{dy},\ z^2 \frac{d\psi}{dz}$$

werden nirgends unendlich,

so ist $\psi$ das Potential des Massensystems in Bezug auf den Punkt $xyz$, wenn:

$$\psi = -f \frac{e^{-qr}}{r}$$

die Potentialfunktion darstellt.

Um diesen Satz zu beweisen, bemerken wir erstens, dass das Potential $\psi$ für ein Agens, welche die Potentialfunktion $\psi = -f \frac{e^{-qr}}{r}$

besitzt, der Gleichung I genügt. Zeigen wir also, dass unter den gegebenen Bedingungen nur eine Auflösung von I besteht, so haben wir den Satz bewiesen.

Seien $\psi$ und $v$ zwei Auflösungen von I, und setzen wir:

$$\psi - v = u,$$

so hat man:

$$\Delta^2\psi = q^2\psi + 4\pi f\varrho$$

und:

$$\Delta^2 v = q^2 v + 4\pi f\varrho$$

also:

$$\Delta^2 u = q^2 u.$$

Ähnlich wie von Dirichlet [1]) seinen Beweis eines analogen Satzes für die Potentialfunktion $\frac{1}{r}$ und die Differentialgleichung $\Delta^2\psi = -4\pi\varrho$ führt, isolieren wir alle Ausnahmestellen, indem wir sie in folgender Weise durch Flächen umschliessen. Besteht die Ausnahmestelle in einem Punkte, so legen wir um den Punkt herum eine Kugelfläche; die Kurve isolieren wir durch eine Ringfläche; hat man endlich eine Fläche als Ausnahmestelle, so errichte man in allen Punkten derselben nach beiden Seiten Normalen von gleicher Länge; die Endpunkte der Normalen sollen die Isolierungsflächen bilden. Weiter beschreiben wir einen Würfel, der zum Mittelpunkt den Koordinatenanfangspunkt hat, und dessen Seitenflächen den Axen parallel sind; die Kante des Würfels sei $2h$. Lassen wir diesen Würfel wachsen, so wird es bald geschehen, dass er alle Ausnahmestellen umfasst. Auf die zusammenhängenden Räume zwischen den Flächen rings um die Ausnahmestelle und die Seiten des Kubus wenden wir nun für die Funktionen den Satz von Green an.

Das giebt:

$$\int (\Delta^2 u)\, u\, dt = \Sigma \int u \left(\frac{du}{dx}\cos\alpha + \frac{du}{dy}\cos\beta + \frac{du}{dz}\cos\gamma\right) ds -$$
$$- \int \left\{ \left(\frac{du}{dx}\right)^2 + \left(\frac{du}{dy}\right)^2 + \left(\frac{du}{dz}\right)^2 \right\} dt.$$

Subtrahieren wir von beiden Seiten $\int q^2 u^2 dt$, so erhalten wir:

$$\int (\Delta^2 u - q^2 u)\, dt = \Sigma \int u \left(\frac{du}{dx}\cos\alpha + \frac{du}{dy}\cos\beta + \frac{du}{dz}\cos\gamma\right) ds -$$
$$- \int \left\{ \left(\frac{du}{dx}\right)^2 + \left(\frac{du}{dy}\right)^2 + \left(\frac{du}{dz}\right)^2 + q^2 u^2 \right\} dt.$$

Das erste Glied der rechten Seite besteht aus Flächenintegralen. Jedes Integral, das sich auf eine um einen Ausnahmepunkt herum-

[1]) Vorlesungen über die im umgekehrten Verhältnis des Quadrats der Entfernung wirkenden Kräfte von P. G. Lejeune Dirichlet. S. 32, Leipzig, Teubner.

gelegte Kugelfläche und auf eine eine Kurve abschliessende Ringfläche bezieht, hat die Grenze Null, weil Kugel und Ringfläche selbst gegen Null konvergieren. In Bezug auf die Integrale, welche sich auf Flächen beziehen, die eine Ausnahmefläche ausschliessen, gilt folgendes:

Die Seitenbegrenzung der Ausnahmeflächen wird auch unendlich klein; anders ist es mit den beiden parallelen Flächen selbst: die bleiben endlich, wenn auch ihr Abstand von der Ausnahmefläche abnimmt. Deshalb nähern sich auch die zwei Integrale, die sich auf jene zwei parallelen Flächen beziehen, zwei entgegengesetzten Werten, so dass sich die Summen beider der Null nähern. Ebenso kann man ganz ähnlich, wie Dirichlet für sein einfaches Potential, zeigen, dass, wenn die Kanten des Würfels unendlich gross werden, die Flächenintegrale über deren Seiten kraft der Bedingungen für $\psi$ und $v$ unendlich klein werden. Da nun $\Delta^2 u = q^2 u$, so ist:

$$\int \left\{ \left(\frac{du}{dx}\right)^2 + \left(\frac{du}{dy}\right)^2 + \left(\frac{du}{dz}\right)^2 + q^2 u^2 \right\} d\tau = o,$$

das heisst: $u = o$ oder $\psi = v$

*q. d. e.*

In der Theorie der Kapillarität giebt es kein Agens, das über Flächen zerstreut oder in Punkten konzentriert ist. Ich habe aber dem Satz in seiner allgemeineren Fassung den Vorzug gegeben. In seiner thermodynamischen Theorie der Kapillarität findet van der Waals, dass die Potentialfunktion $\psi(r) = -f\,\frac{e^{-qr}}{r}$ in der Kapillarschicht einen kontinuierlichen Übergang von Flüssigkeit zu Dampf zur Folge hat, und er hält deshalb diese Funktion für die wahre.

## Potentielle Energie pro Volumeinheit.

Suchen wir nun weiter für ein Agens die potentielle Energie, wobei die Potentialfunktion $\psi(r) = -f\,\frac{e^{-qr}}{r}$ ist. Ist $\psi$ das Potential, so wird die fragliche Grösse:

$$\dot{W} = {}^1\!/_2 \int \psi \varrho \, dt. \qquad (dt = \text{Volumelement}) \qquad (5)$$

Das Integral betrachten wir als eines über den ganzen Raum. Unsere Differentialgleichung:

$$\Delta^2 \psi = q^2 \psi + 4\pi f \varrho$$

giebt:

$$\varrho = \frac{\Delta^2 \psi - q^2 \psi}{4\pi f}.$$

Durch Substitution in 5 also:

$$W = \frac{1}{8\pi f}\int \psi \Delta^2 \psi \, dt - \frac{q^2}{8\pi f}\int \psi^2 \, dt.$$

Weiter ist:

$$\int \psi \Delta^2 \psi \, dt = \int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dt + \int \psi \frac{d^2\psi}{dy^2} \, dt + \int \psi \frac{d^2\psi}{dz^2} \, dt.$$

Durch partielle Integration wird:

$$\int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dt = \iint \frac{d\psi}{dx} \, \psi \, dy \, dz - \int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dt.$$

Da $\psi$ und $\frac{d\psi}{dx}$ für unendliche Entfernung gleich Null werden, so können wir auf bekannte Weise zeigen, dass das Flächenintegral:

$$\iint \frac{d\psi}{dx} \, \psi \, dy \, dz$$

gleich Null ist.

$$\int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dt = -\int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dt.$$

Durch Substitution dieses Ausdruckes und des analogen für $\int \psi \frac{d^2\psi}{dy^2} \, dt$ und $\int \psi \frac{d^2\psi}{dz^2} \, dt$ erhält man:

$$W = -\frac{1}{8\pi f}\int \left\{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2\right\} dt - \frac{q^2}{8\pi f}\int \psi^2 \, dt.$$

Die Energie pro Volumeinheit wird daher:

$$W_1 = -\frac{R^2 + q^2\psi^2}{8\pi f}, \tag{6}$$

wo $R$ die Kraft auf die Masseneinheit bedeutet.

Die Grösse $q$ ist der reziproke Wert einer Linie. Setzen wir also $q = \frac{1}{\lambda}$, dann geht die letzte Formel über in:

$$W_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right). \tag{6a}$$

Für $q = o$ oder $\lambda = \infty$ wird die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-qr}}{r}$ die Newtonsche Funktion $-\frac{f}{r}$, und wir erhalten die bekannte Maxwellsche Formel $W_1 = -\frac{R^2}{8\pi f}$ für ein elektrostatisches Feld.

**Spannungen im Medium.**

Maxwell zeigte, dass die Kraft, welche zwei elektrische Systeme oder zwei Teile von solchen Systemen auf einander ausüben, als ein einfaches System von Spannungen im Medium betrachtet werden kann. Die Ähnlichkeit im Bau der Differentialgleichungen:

$$\Delta^2\psi = 4\pi f\varrho \quad \text{und} \quad \Delta^2\psi = q^2\psi + 4\pi f\varrho$$

einerseits und die Ahnlichkeit der Funktionen:

$$-\frac{f}{r} \quad \text{und} \quad -f\frac{e^{-qr}}{r}$$

andererseits brachte mich auf den Gedanken, zu untersuchen, ob auch für das hier betrachtete Agens die Kräfte als einfaches System von Spannungen betrachtet werden könnten[1]).

Denken wir uns also wieder ein Agens kontinuierlich in einem Raum oder mehreren Raumteilen verteilt, und es sei $\varphi(r) = -f\frac{e^{-qr}}{r}$ die Potentialfunktion. Schliessen wir einen Teil des Raumes durch eine abgeschlossene Fläche ab, nennen den letzten Teil: I und den übrigen Teil: II, dann ist die Resultante der $X$ Komponenten der Kräfte von System II auf System I:

$$X_1 = -\int \frac{d\psi}{dx}\,\varrho\,dt \tag{7}$$

oder, da nach Gleichung 4:

$$\varrho = \frac{q\psi - \Delta^2\psi}{4\pi f}$$

ergiebt sich durch Substitution dieses Wertes in 7:

$$-4\pi f X_1 = \int \Delta^2\psi\,\frac{d\psi}{dx}\,d\tau - q^2\int\psi\,\frac{d\psi}{dx}\,dt.$$

Auf ähnliche Weise finden wir:

$$-4\pi f Y_1 = \int \Delta^2\psi\,\frac{d\psi}{dg}\,dt - q^2\int\psi\,\frac{d\psi}{dx}\,dt;$$

$$-4\pi f Z_1 = \int \Delta^2\psi\,\frac{d\psi}{dx}\,dt - q^2\int\psi\,\frac{d\psi}{dz}\,dt.$$

Nun ist:

---

[1]) In den Abhandlungen der „Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam“, habe ich statt $-\frac{f e^{-qr}}{r}$ die allgemeinere Funktion $\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$ betrachtet.

$$\varDelta^2 \psi \, \frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dx}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left\{\left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2\right\} + \frac{d}{dy}\left(\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dz}\right).$$

Setzen wir:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - q^2\psi^2 = -8\pi f p_{xx}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - q^2\psi^2 = -8\pi f p_{yy}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - q^2\psi^2 = -8\pi f p_{zz}$$

$$\frac{d\psi}{dy}\frac{d\psi}{dz} = -4\pi f p_{yz} = -4\pi f p_{zy}$$

$$\frac{d\psi}{dz}\frac{d\varphi}{dx} = -4\pi f p_{zx} = -4\pi f p_{xz}$$

$$\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dy} = -4\pi f p_{xy} = -4\pi f p_{xy}$$

so erhalten wir:

$$X_1 = \int\left(\frac{dp_{xx}}{dx} + \frac{dp_{yx}}{dy} + \frac{dp_{zx}}{dz}\right) dt,$$

oder als Flächenintegral über die Oberfläche, welche System I einschliesst:

$$X_1 = \int (lp_{xx} + mp_{yx} + np_{zx})\, ds.$$

Auf ähnliche Weise ergiebt sich:

$$Y_1 = \int (lp_{xy} + mp_{yy} + np_{zy})\, ds$$

$$Z_1 = \int (lp_{xz} + mp_{yz} + np_{zz})\, ds.$$

Diese Gleichungen haben ganz dieselbe Form wie die **Maxwell**schen für den elektrostatischen Zwang im Medium[1]). Nur die Bedeutung der verschiedenen Grössen $p$ ist eine andere. Ganz auf ähnliche Weise wie **Maxwell** für ein Agens, welches eine Potentialfunktion $\frac{1}{r}$ besitzt, können wir für unser Agens schliessen, dass die Kapillarkräfte betrachtet werden können als:

---

[1]) Siehe **Maxwell**, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. 1883. Seite 129, I.

1. eine Spannung in der Richtung der Kraftlinien:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right) \tag{8}$$

2. eine Spannung senkrecht zur Richtung der Kraftlinien:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right). \tag{9}$$

Die Betrachtung von Gleichung 6a und 9 lehrt uns weiter, dass der absolute Wert der potentiellen Energie einer Volumeinheit gleich der Spannung senkrecht auf den Kraftlinien ist. Bis jetzt waren die Untersuchungen allgemein. Studieren wir nun insbesondere die Kräfte in der Kapillarschicht.

## Kapillare Oberflächenspannung.

Betrachten wir wieder die Flüssigkeitslamelle von Fig. 4. Denken wir sie in einem Gefäss (im Zentrum der Erde). Die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes ringsum seien resp. $\varrho_1$ und $\varrho_2$. Ziehen wir ferner eine Gerade senkrecht zu den Schichten, und messen wir darauf die Strecke $h$ ab. Der Wert $h = o$ sei im Inneren der Lamelle ausserhalb der Kapillarschicht. Auf genügend grosse Abstände vom Streifen sind die Kraftlinien normal zur Oberfläche der Lamelle. Die Spannung senkrecht zu den Kraftlinien, in unserem Falle also parallel der Oberfläche, war pro Flächeneinheit:

$$\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right).$$

Für ein Elementarrechteck quer zur Kapillarschicht, für welche die Seiten parallel der Oberfläche die Länge eins und parallel der Kraftlinien die Länge $dh$ hat, erhalten wir also für die Spannung:

$$S_2\,dh = \frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)dh.$$

Die ganze Spannung in der Kapillarschicht parallel der Oberfläche wird also:

$$\int_1^2 S_2\,dh = \frac{1}{8\pi f}\int_1^2 R^2\,dh + \frac{1}{8\pi f}\int_1^2 \psi^2\,dh.$$

Auf ähnliche Weise finden wir, wenn $S_1$ die Spannung parallel der Kraftlinien bedeutet:

$$\int_1^2 S_1\,dh = -\frac{1}{8\pi f}\int_1^2 R^2\,dh + \frac{1}{8\pi f\lambda^2}\int_1^2 \psi^2\,dh.$$

Für die Oberflächenspannung $H$ haben wir aber gefunden (Gl. 2):

$$H = \int_1^2 (S_2 - S_1)\, dh.$$

Deshalb:

$$H = \frac{1}{4\pi f} \int_1^2 R^2 dh. \tag{10}$$

### Molekulardruck.

Sind unsere Betrachtungen richtig, so muss dieser Wert zusammenfallen mit dem, welchen wir finden würden, wenn wir den Molekulardruck von einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse suchten. Das heisst, wenn wir diese Grössen für ebene und kugelförmige Massen suchen und die Differenz in der Form $\frac{2H}{R}$ ($R$ = Kugelradius) schreiben, so ist wieder dieses $H$:

$$\frac{1}{4\pi f} \int_1^2 R^2 dh.$$

Nehmen wir eine sphärische Masse in einem sphärischen Gefäss mit dem nämlichen Mittelpunkt, so können wir die Dichte in einer sphärischen Schicht konstant setzen. Ringsum denken wir uns Dampf. Die Differentialgleichung für $\psi$:

$$\Delta^2 \psi = \frac{\psi}{\lambda^2} + 4\pi f \varrho$$

nimmt hier eine einfachere Gestalt an. Denn:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dr}\frac{dr}{dx} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2\psi}{dr^2}\left(\frac{dr}{dx}\right)^2 + \frac{d\psi}{dr}\frac{d^2 r}{dx^2},$$

und da $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$:

$$\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r} \quad \frac{d^2 r}{dx^2} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}.$$

Also:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2\psi}{dr^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{d\psi}{dr}\left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}\right).$$

Ähnliche Ausdrücke haben wir für $\frac{d^2\psi}{dy^2}$, $\frac{d^2\psi}{dr^2}$.

Durch Zusammenziehung erhalten wir:

$$\frac{d\psi^2}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}.$$

Die Differentialgleichung wird also:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} = \frac{\psi}{\lambda^2} + 4\pi f \varrho.$$

Sei $R$ der Radius der kugelförmigen Masse innerhalb der Kapillarschicht, so können wir setzen:

$$r = R + h,$$

und unsere Gleichung wird:

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} + \frac{2}{R+h}\frac{d\psi}{dh} = \frac{\psi}{\lambda^2} + 4\pi f \varrho.$$

Betrachten wir allein die Punkte der Kapillarschicht, so können wir $h$ gegen $R$ vernachlässigen und schreiben:

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} + \frac{2}{R}\frac{d\psi}{dh} = \frac{\psi}{\lambda^2} + 4\pi f \varrho.$$

Multiplizieren wir die Glieder mit $2\frac{d\psi}{dh}$, so erhalten wir durch Integration:

$$\frac{4}{R}\int_1^2 \left(\frac{d\psi}{dh}\right)^2 dh = \frac{\psi_2^2}{\lambda_2} - \frac{\psi_1^2}{\lambda^2} + 4\pi f \int_1^2 \varrho \frac{d\psi}{dh} dh.$$

Die Integral $\int_1^2 \varrho \frac{d\psi}{dh} dh$ ist gerade die Grösse, welche wir suchen. Sie stellt den Molekulardruck dar. Also:

$$K = \frac{\psi^2}{8\pi f \lambda^2} - \frac{\psi^2}{8\pi f \lambda^2} + \frac{2}{4\pi f R}\int_1^2 \left(\frac{d\psi}{dh}\right)^2 \mathrm{d\,h}. \qquad (11)$$

Für unendlich grosses $R$ erhalten wir:

$$K = \frac{\psi_1^2}{8\pi f \lambda^2} - \frac{\psi_2^2}{8\pi f \lambda^2}.$$

Die Differenz bei ebener und kugelförmiger Gestalt ist also:

$$\frac{2}{4\pi f R}\int_1^2 \left(\frac{d\psi}{dh}\right)^2 dh.$$

Deshalb wieder:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int_1^2 \left(\frac{d\psi}{dh}\right)^2 dh = \frac{1}{4\pi f}\int_1^2 R^2 dh.$$

Unsere Betrachtungen über die Oberflächespannung in Fig. 4 waren ganz allgemein und unabhängig von der Wahl der Potentialfunktion. Wir müssen also die Identität der auf zwei verschiedene Weisen erhaltenen Grösse $H$ auch ohne Kenntnis der Potentialfunktion auffinden können. Zuerst berechnen wir auf ganz allgemeine Weise die Integrale:

$$\int_1^2 S_1\,dh \quad \text{und} \quad \int_1^2 S_2\,dh.$$

Denken wir uns zwei der Oberfläche der Lamelle parallele Ebenen *rs* und *pq* in einem Differentialabstand *dh* der Oberfläche der Lamelle parallel, so ist, für einen Punkt der Ebene *rs*, $S_1$ die Anziehung der Flüssigkeit unterhalb *rs* auf alles, was sich oberhalb *rs* befindet (pro

Fig. 5.

Flächeneinheit). Wir können die letztere Masse als die Summe der Masse der Schicht zwischen *rs* und *pq*, und der von allem oberhalb *pq* betrachten.

Also, es sei: $S_1 = \text{Attraktion } A \text{ auf } (B + C)$

und: $S_1 + dS_1 = \text{Attraktion } (A + B) \text{ auf } C,$

oder: $dS_1 = \text{Attraktion } (A - C) \text{ auf } B.$

$dS_1$ ist also die Anziehung der ganzen Flüssigkeit auf die Schicht $B$ pro Flächeneinheit. (Positiv wenn nach unten). Hierfür hat man (Diese Zeitschrift **28**, 710, 1899):

$$dS_1 = 2\varrho \frac{d\varrho}{dh} dh \int_n^\infty \varphi(u)\,du + \frac{2}{1\cdot 2} \varrho \frac{d^3\varrho}{dh^3} dh \int_0^\infty u^2 \psi(u)\,du + \dots$$

oder:

$$S_1 = a\varrho^2 + \frac{2c_2}{1.2} \int_0^h \varrho\, d\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{2c_4}{1.2.3.4.} \int_0^h \varrho\, d\frac{d^4\varrho}{dh^4} +$$

$$= a\varrho^2 + \frac{2c^2}{1.2} \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \right\} + \frac{2c_4}{1.2.3.4} \left\{ \varrho \frac{d^4\varrho}{dh^4} - \frac{d\varrho}{dh}\frac{d^3\varrho}{dh^3} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right) \right\} +$$

Deshalb:

$$\int_1^2 S_1\,dh = a \int_1^2 \varrho^2\,dh - \frac{3c_2}{1.2} \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + \frac{5c_4}{1.2.3.4} \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh -$$

Um $S_2$ zu berechnen, denken wir uns eine Ebene senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht. Rechts, resp. links von dieser Ebene betrachten wir einen Flüssigkeitsfaden, senkrecht, resp. parallel zu dieser Ebene, und letzterer Faden sei ferner parallel der Oberfläche der Kapillarschicht[1]). Die Kanten eines Elementes des ersten Fadens

[1]) Man denke sich, der erste Faden mit seiner Axe liege in der Fläche des Papiers, der zweite stehe senkrecht darauf.

seien $d\xi$, $dy$, $dh$ und die des zweiten, $dx\,dy\,du$, wobei $\xi$ positiv nach rechts und $x$ positiv nach links gerechnet werden soll. Berechnen wir nun die Anziehung von $AB$ auf $CD$.

Die Anziehung eines Elements von $AB$ auf eines von $CD$ sei (wenn wir die Breite der Faden $CD$ gleich eins nehmen): $\varrho_h\,\varrho_{h+u}\,dh\,d\xi \times du\,dx\,dy\,\varphi(r)$. Also wird die Wirkung von $du\,dx\,dy$ auf $CD$ in der Richtung $DC$:

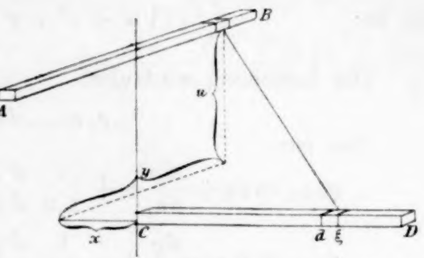



Fig. 6.

$$\varrho_h\,\varrho_{h+u}\,dh\,d\xi\,du\,dx\,dy\int_0^\infty \psi(r)\frac{x+\xi}{r}\,d\xi,$$

wenn $r$ = Abstand der Elemente.

Nun ist: $r^2 = u^2 + y^2 + (x+\xi)^2$,

also: $$r\,dr = (x+\xi)\,d\xi \text{ oder } \frac{x+\xi}{r}\,d\xi = dr,$$

Setzen wir $\int_z^\infty \varphi(r)\,dr = \zeta(r)$, so wird die Anziehung:

$$\varrho_h\,\varrho_{h+u}\,dh\,du\,dx\,dy\int_{\sqrt{x^2+y^2+u^2}}^\infty \varphi(r)\,dr = \varrho_h\,\varrho_{h+u}\,dh\,du\,dx\,dy\,\zeta(\sqrt{u^2+x^2+y^2}).$$

Durch Integration nach $x$ und $y$ und Multiplikation mit 2 erhalten wir für die Anziehung der ganzen Schicht $du$ auf $CD$:

$$2\varrho_h\varrho_{h+u}\,dh\,du\int_0^\infty\int_0^\infty \zeta(\sqrt{u^2+x^2+y^2})\,dx\,dy.$$

Führen wir jetzt die Polarkoordinaten $r$ und $\varphi$ ein, so ist:

$$\int_0^\infty\int_0^\infty \zeta(\sqrt{u^2+x^2+y^2})\,dx\,dy = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^\infty \zeta(\sqrt{u^2+r^2})\,r\,dr\,d\varphi =$$

$$\frac{1}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi\int_0^\infty \zeta(\sqrt{u^2+r^2})\,dr^2.$$

Setzt man $u^2 + r^2 = z^2$, so wird $r\,dr = z\,dz$, und das Integral verwandelt sich in:

$$\frac{\pi}{2}\int_u^\infty z\,\zeta(z)\,dz.$$

Setzt man weiter: $$2\pi\int_u^\infty z\zeta(z)\,dz=\psi(u),$$

so ist: $$\int_0^\infty\int_0^\infty \zeta(\sqrt{u^2+x^2+y^2})\,dx\,dy={}^1/_4\,\psi(u).$$

Die Anziehung wird also:

$$^1/_2\,\varrho_h\,\varrho_{h+u}\,dh\,\psi(u)\,du.$$

Nun ist:

$$\varrho_{h+u}=\varrho_h+\frac{d\varrho}{dh}u+\frac{1}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}u^2+\frac{1}{1.2.3}\frac{d^3\varrho}{dh^3}u^3+\cdots$$

$$\varrho_{h-u}=\varrho_h-\frac{d\varrho}{dh}u+\frac{1}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}u^2-\frac{1}{1.2.3}\frac{d^3\varrho}{dh^3}u^3+\cdots$$

Die Resultante der Anziehungen der Schichten $h+u$ und $h-u$ auf $CD$ wird also:

$$\psi(u)\,du\,\varrho^2\,dh+\frac{1}{1.2}u^2\psi(u)\,du\,\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh+\frac{1}{1.2.3.4}u^4\psi(u)\,du\,\varrho\frac{d^4\varrho}{dh^4}dh+\cdots$$

Ist deshalb die Kohäsion parallel der Oberfläche der Kapillarschicht im Punkte $C$ gleich $S_2\,dh$, so erhalten wir:

$$S_2=a\varrho^2+\frac{c_2}{1.2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}+\frac{c_4}{1.2.3.4}\varrho\frac{d^4\varrho}{dh^4}+\cdots$$

oder:

$$\int_1^2 S_2\,dh=a\int_1^2\varrho^2\,dh-\frac{c_2}{1.2}\int_1^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2dh+\frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2\left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2dh\ldots$$

Gleichung (2) giebt daher:

$$H=\int_1^2(S_2-S_1)\,dh=\frac{2c_2}{1.2}\int_1^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2dh-\frac{4c_4}{1.2.3.4}\int_1^2\left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2dh+$$

$$\frac{6c_6}{1.2.3.4.5.6}\int_1^2\left(\frac{d^4\varrho}{dh^4}\right)^2dh-\cdots \quad (12)$$

In dieser Zeitschrift **28**, 714 fanden wir für die Kraft auf ein Säulchen der Kapillarschicht von der Höhe $h$ (positiv nach oben):

$$F=a(\varrho^2-\varrho_1^2)+\frac{2c_2}{1.2}\int_1^h\varrho\frac{d^3\varrho}{dh^3}dh+\cdots\ \frac{2}{R}\left\{c_2\int_1^h\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh+\right.$$

$$\frac{4c_4}{1.2.3.4}\int_1^h\varrho\frac{d^4\varrho}{dh^4}dh\cdots$$

Für den Molekulardruck bei einer kugelförmigen Masse erhalten wir also:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2) - \frac{2c_2}{1 \cdot 2}\int_1^2 \varrho \frac{d^3\varrho}{dh^3} dh - \dots$$

$$- \frac{2}{R}\left\{c_2 \int_1^2 \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh + \frac{4c_4}{1.2.3.4.}\int_1^2 \varrho \frac{d^4\varrho}{dh^4} dh + -\right\}.$$

Nun ist:

$$\int_1^2 \varrho\, d\frac{d^2\varrho}{dh^2} = \left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}_1^2 - \frac{1}{2}\int_1^2 \frac{d\left(\frac{d\varrho}{hd}\right)^2}{dh} dh = o$$

u. s. w.

und:

$$\int_1^2 \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh = \int_1^2 \varrho\, d\frac{d\varrho}{dh} = -\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh$$

u. s. w.

Also:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2) + \left\{\frac{2c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh\right.$$

$$\left. - \frac{4c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \cdots\right\}\frac{2}{R}.$$

Der Ausdruck zwischen den Klammern ist gerade der Wert von $H = \int_1^2 (S_2 - S_1)\, dh$ aus Gleichung 12.

Grösse $H$, durch Laplace eingeführt, wird also durch letzteres Integral berechnet. Diese Betrachtung beweist also, dass **die kapillare Oberflächenspannung gebunden ist an eine Differenz zwischen den Spannungen senkrecht und parallel zu den Oberflächen der Kapillarschicht.**

---

# Über die freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure.

Von

**A. F. Holleman.**

Da ich mich vor einigen Jahren mit obenstehendem Problem beschäftigte[1]), hat mich die Abhandlung des Herrn v. Oettingen[2]) über den gleichen Gegenstand sehr interessiert. Zu dem wertvollen Inhalt derselben möchte ich jedoch folgende Bemerkungen machen.

1. Herr v. Oettingen hebt mit vollem Rechte hervor, dass die eintretende Trübung beim Zusatz einer Säure zu einer Thiosulfatlösung nicht den Zeitpunkt angiebt, wo die Thioschwefelsäure sich zu zersetzen anfängt. „Wir müssen vielmehr annehmen, dass die Stoffe miteinander von Anfang an in Reaktion treten, es bilden sich sofort Natriumsulfit und Schwefel, letzterer fällt aber nicht nieder, sondern bleibt in gelöstem Zustande in der Flüssigkeit." Gerade dieselbe Ansicht habe ich l. c. vertreten und dieselbe in folgender Weise bewiesen: Es wurden rasch gemischt 5 *ccm* $^1/_5$-normaler Thiosulfatlösung mit 5 *ccm* $^1/_5$-normaler Schwefelsäure (die Normalität in beiden Fällen auf Moleküle bezogen). Bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°) trübt sich ein solches Gemenge in ca. 30 Sekunden. 5 Sekunden nach der Mischung wurden aber 2 *ccm* Normalkali hinzugefügt. Die Flüssigkeit reagierte nun wieder neutral; trotzdem trat nach einigen weiteren Sekunden Trübung ein. Wenn die Neutralisation erst nach 10 oder 20 Sekunden stattfand, war die Trübung natürlich entsprechend stärker; auch wurde sie besser sichtbar, wenn man anstatt mit Kali mit einer Natriumkarbonatlösung neutralisierte. Ich überzeugte mich davon, dass Kohlensäure in einer $^1/_5$-normalen Thiosulfatlösung erst in etwa 10 Minuten eine Opalescenz hervorbringt.

2. In seiner Abhandlung nimmt Herr v. Oe. an, dass der Zerfall der Thioschwefelsäure verursacht wird durch Einwirkung der *H*-Ionen auf $S_2O_3$-Ionen. Dies ist nicht ganz zu verteidigen. In meiner oben zitierten

[1]) Recueil des trav. chim. **14**, 71 (referiert in dieser Zeitschr. **17**, 753. 1895).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 1 (1900).

Abhandlung habe ich nämlich darauf hingewiesen, dass es noch unentschieden ist, ob es die nicht ionisierten Molekülen $H_2S_2O_3$ sind, welche zerfallen, oder ob man mit einer Reaktion zwischen Ionen in eben genanntem Sinne zu thun hat. Es scheint mir, als ob diese Frage auch jetzt noch ungelöst geblieben ist. Denn Herr v. Oe. hat zwar gezeigt, dass die Zeit bis zum Eintreten der Trübung durch Vermehrung der Wasserstoffionen kürzer wird, und dass dieselbe gleich bleibt, wenn isohydrische Säurelösungen zur Thiosulfatlösung zugesetzt werden; aber diese Erscheinungen sind gerade so gut durch die eine wie durch die andere Hypothese zu erklären. Denn bei Vermehrung der Wasserstoffionen wird auch die Konzentration der ungespaltenen Moleküle $H_2S_2O_3$ vergrössert und dadurch die Quantität, welche in der Zeiteinheit sich zersetzt; im zweiten Falle aber ist die Konzentration der $H_2S_2O_3$ Moleküle anfangs gleich, und deshalb auch die sich zersetzende Menge desselben. Dass die Zersetzung der Thioschwefelsäure langsam verläuft, ist auch mit der Auffassung eines Zerfalls der Moleküle in Einklang.

**Groningen, Laboratorium der Universität, 5. Mai 1900.**

---

# Referate.

**106. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und $\delta$-Ketonsäure** von R. von Schilling und D. Vorländer (Lieb. Ann. **308**, 184—202, 1899). Der Zweck dieser Untersuchung war, durch Bestimmung der Affinitätsgrössen von Säuren gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung, mit offener oder geschlossener Kette, den Einfluss der Ringbildung auf die Natur der Säure zu studieren. Die mitgeteilten Werte beziehen sich auf 25°; die Leitfähigkeit des Wassers ist nicht berücksichtigt. K ist für:

| | |
|---|---|
| $\gamma$-Acetbuttersäure | 0·0022 |
| $\beta$-Methyl-$\gamma$-acetbuttersäure | 0·0027 |
| $\beta$-Phenyl-$\gamma$-acetbuttersäure | 0·0032 |
| $\beta$-Phenyl-$\gamma$-trimethacetbuttersäure | 0·0025 |
| Hydroresorcin | 0·00055 |
| Methylhydroresorcin | 0·00057 |
| Dimethylhydroresorcin | 0·00071 |
| Phenylhydroresorcin | 0·0012 |
| Furylhydroressorcin | 0·0015 |
| Methylhydroresorcylsäureäthylester | 0·0037 |
| Dimethylhydroresorcylsäuremethylester | 0·0048 |
| Phenylhydroresorcylsäureäthylester | 0·0061 |
| Nitril der Phenylhydroresorcylsäure | 0·019 |
| „ „ Phenylmethylhydroresorcylsäure | 0·020 |

Er ergiebt sich bei Gegenüberstellung, dass die Säuren mit offener Kette stärker sind als die um 1 $H_2O$ reicheren mit geschlossener Kette. Der Eintritt von *COOR*, resp. *CN*, bewirkt eine nicht unbeträchtliche Vergrösserung der Konstanten. Einen säureverstärkenden Einfluss leiten die Verff. aus der Beobachtung ab, dass Acetylaceton die Konstante 0·000005 ergiebt gegenüber Hydroresorcin 0·00055. *W. Böttger.*

---

**107. Über die Detonationsgeschwindigkeit des Acetylens** von Berthelot und Le Chatelier (Compt. rend. **129**, 427—434. 1899). Reines Acetylen wird in horizontalen Röhren zur Detonation gebracht und das Fortschreiten der Flamme durch eine senkrecht fallende photographische Camera photogrammetrisch gemessen. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Explosion bis zu einem nahe konstanten Wert zunahm, der bei verschiedenen Gasdrucken (5 bis 30 Atm.) von 1000 bis 1600 m schwankt, und zwar ohne deutlichen Zusammenhang mit dem Gasdruck. Die Explosion des reinen Acetylens ist viel brisanter, als die verbrennlicher Gasgemische, deren Produkte nur Gase sind, während hier fester Kohlenstoff abgeschieden wird. Hierin wird der Grund für die grössere Brisanz gesucht. Die Röhren, welche den verbrennlichen Gemischen in der Regel standhielten, gingen im vorliegenden Falle durchweg in Trümmer, und die Photogra-

phie liess auch dies messend verfolgen durch den aufgezeichneten Lichtweg der von der ersten Bruchstelle aus nach rückwärts verbrennenden ausgeschiedenen Kohle. *R. Abegg.*

---

**108. Über die festen Umwandlungspunkte** von H. Le Chatelier (Compt. rend. **129,** 497—499. 1899). Verf. erwägt angesichts bekannter allmählich stattfindender Umwandlungen, wie der magnetischen des Nickels, der Wasserabgabe der Zeolithe, des Schmelzens von Gläsern, der Tension des Palladiumwasserstoffs u. s. w., die theoretische Notwendigkeit, dass heterogene Umwandlungen bei konstanter Temperatur erfolgen. Er weist darauf hin, dass die Notwendigkeit der Fixpunkte aufhört, wenn die Phasen sehr kleine Dimensionen annehmen (Dampfspannung sehr kleiner Tropfen, Bildung sehr kleiner Blasen, Löslichkeit sehr kleiner Krystalle). Nur wenn das Auftreten solcher sehr kleiner Phasen mit einer Aufnahme von freier Energie verbunden ist, so dass sie nicht spontan entstehen, existieren Fixpunkte. Wenn jedoch die Bildung der kleinen Phasen mit Abgabe von freier Energie verbunden ist, also von selbst erfolgt, so bildet sich ein System aus, welches die Kriterien einer Lösung besitzt, da der von selbst entstandene und mit dem anderen Stoff vermischte Bestandteil nur durch Energieaufwand von diesem trennbar ist. Ein so zusammengesetztes System wäre nicht nur bei einem Temperaturpunkt stabil.

Verf. meint, dass z. B. die Zeolithe solche heterogene Systeme repräsentieren. Ob auch die Nickelumwandlung dahin zu rechnen sei, ist zweifelhaft, denn deren Temperaturintervall könne von langsamer Diffusion herrühren, welche die schnelle Ausbildung von Gleichgewichtszuständen hindert.

Man könnte auch die Erwägungen des Verf. so ausdrücken, dass man das Auftreten von Kapillarkräften und heterogenen Phasen (Oberflächen) als dadurch bedingt ansieht, dass die Verteilung der Komponenten in einander unter Zufuhr von freier Energie erfolgt; dass dagegen, wo Trennungsflächen nicht vorhanden sind, meist eine Abnahme der freien Energie bei der Vermischung der Stoffe erfolgt. A priori ist keiner von beiden Fällen allein nötig. *R. Abegg.*

---

**109. Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid** von Delépine und Rivals (Compt. rend. **129,** 520—523. 1899). Die Reaktionsgleichung

$C_6H_5OH$ fest + $CO_2$ Gas = Salicylaldehyd fest + 77 K

folgt aus der von den Verff. und anderen bestimmte Verbrennungswärme 7283 K. der Salicylsäure; ferner findet sich

Salicylaldehyd flüss. + $O$ = Salicylsäure fest + 683 K.
p-Oxybenzaldehyd fest + $O$ = p-Oxybenzoësäure fest + 674 K.
3 Salicylaldehyd flüss. + 2 $NH_3aq$ = 1 Salicylhydramid fest + 3 $H_2O$ + 2 × 129·5 K.

*R. Abegg.*

---

**110. Über die Stereochemie des Stickstoffs** von J. A. Le Bel (Compt. rend. **129,** 548—550. 1899). Die Darstellung des aktiven i-Butylpropyläthylmethylammoniumjodids wird genau beschrieben, um die Zweifel an seiner Existenz zu entkräften. Das Vorhandensein von Stereoisomerie mit wie ohne optische Aktivität ist damit für ein asymmetrisches Stickstoffatom erwiesen. *R. Abegg.*

---

**111. Darstellung von Ozon durch Zersetzung des Wassers mittels Fluors** von H. Moissan (Compt. rend. **129,** 570—573. 1899). Die Bemerkung, dass sich Sauerstoff bei tiefer Temperatur beim Freiwerden leicht zu Ozon polymerisiert, wird benutzt, um mittels eines Stromes von elektrolytisch dargestelltem (**30,** 716) Fluor Wasser von 0° zu zersetzen; es entsteht ein Sauerstoff, welcher bis zu 14·4 Volum % Ozon enthält. *R. Abegg.*

---

**112. Über eine neue radioaktive Substanz** von A. Debierne (Compt. rend. **129,** 593—595. 1899). Verf. findet in den Teilen der Pechblende, welche durch S″ nicht gefällt werden, als Begleiter des Titans eine analytisch von diesem nicht trennbare Substanz von rund 100000facher Aktivität des Urans. Die Strahlung gleicht ganz der des Polonium-Wismuts und Radium-Baryums in ihrer Wirkung auf photographische Platten auf Baryumplatincyanürschirm und Befähigung von Gasen, Elektrizität zu entladen. Die Strahlung ist jedoch nicht wie die des Radiums direkt sichtbar. *R. Abegg.*

---

**113. Über das Atomgewicht des Bors** von H. Gautier (Compt. rend. **129,** 595—598 und 678—681. 1899). Mittels reinen amorphen Bors werden die Verbindungen $B_2S_3$ (durch $H_2S + H_2$) und $B_6C$ (im elektrischen Ofen) rein dargestellt. Erstere wurde durch Sodalösung, Bromwasser und Baryumchlorid in $BaSO_4$, letztere durch $Cl_2$ in $C$ und diese durch Oxydation in $CO_2$ übergeführt. Das Verhältnis $B_2S_3 : BaSO_4$ ergab im Mittel $B = 11{\cdot}041 + 0{\cdot}017$ (Schwankungen von 11·000 bis 11·081); die Werte $B_6C : CO_2$ ergaben 11·001 und 10·994, im Mittel 10·997. Ferner ergiebt sich aus $BBr_3 : AgBr$ im Mittel $B = 11{\cdot}021 + 0{\cdot}006$ (Extreme 10·981 und 11·043) und aus $BCl_3 : AgCl$ $B = 11{\cdot}011 \pm 0{\cdot}008$ (Extreme 11·083 und 10·987).

Das Gesamtmittel ist

$$B = 11{\cdot}016,$$

welches früheren Bestimmungen sehr nahe liegt. *R. Abegg.*

---

**114. Über die Oxydationswärme des Wolframs** von Delépine und Hallopeau (Compt. rend. **129,** 600—603. 1899). Durch Verbrennen von feinpulverigem Wolfram, resp. $WO_2$ in der Bombe mittels Kampferentzündung ergab sich

$$\left.\begin{aligned} W,O_2 &= 1314 \text{ K} \\ W,O_3 &= 1954 \text{ K} \\ WO_2,O &= 640 \text{ K} \end{aligned}\right\} \text{Volum konstant}$$

also nahe gleiche Wärmetönung pro $O$-Atom, nämlich 654 K (konstanter Druck). Die Zahl wird mit anderen Oxydationswärmen (pro $O$-Atom) verglichen, deren Zusammenstellung hier wiedergegeben sei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Mg* | 1434 K | $Fe(FeO)$ | 654 K |
| *Al* | 1310 | $Fe(Fe_2O_3)$ | 652 |
| Alkalien und Erden | >900 | $Fe(Fe_3O_4)$ | 677 |
| | | $K_2S + O_4$ | 603 |
| *Si* | 898 | $H(H_2O$ Gas$)$ | 583 |
| *Zn* | 848 | $Sb(Sb_2O_3)$ | 556 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Sn* | 707 | *Pb* | 508 |
| $H(H_2O$ flüss.) | 690 | $Cu(Cu_2O)$ | 438 |
| *W* | 654 | *Hg, Ag, Au, Pt* | $<250$ |

Die chemischen Oxydations- und Reduktionswirkungen werden nach dem Berthelotschen Prinzip mit dieser Reihe im Einklang befunden. *R. Abegg.*

---

**115. Über die Bestimmung des Löslichkeitskoëffizienten der Flüssigkeiten** von A. Aignan und E. Dugas (Compt. rend. **129,** 643—645. 1899). Die Verff. unterscheiden die Fälle, wo zwei begrenzt mischbare Flüssigkeiten sich lediglich gegenseitig lösen, und wo sich in einer der Schichten eine Verbindung bildet. Im ersteren Falle sind die relativen Volumänderungen vor und nach dem Schütteln unabhängig von den angewandten Mengen, und man kann aus mehreren Versuchen mit demselben Flüssigkeitspaar die gleichen gegenseitigen Löslichkeiten berechnen, während im Fall sich eine Verbindung bildet, bei Anwendung verschiedener relativer Mengen in verschiedenen Versuchen sich aus denselben verschiedene Löslichkeitskoëffizienten ergeben.

Sind nämlich in 2 Parallelversuchen beim Überschichten die Volumina der Schichten $Va$ und $Vb$, resp. $Va'$ und $Vb'$, nach dem Durchschütteln $V_1$ und $V_2$, resp. $V_1'$ und $V_2'$, so sind die Löslichkeitskoëffizienten:

$$\alpha = \frac{V_1 V_a' - V_a V_1'}{V_1 V_b' - V_b V_1'}, \qquad \beta = \frac{V_2 V_b' - V_b V_2'}{V_2 V_a' - V_a V_2'}.$$

Es ergeben sich für Wasser und Anilin:

| | $V_a$ (Anilin) | $V_b$ (Wasser) | $V_1$ (oben) | $V_2$ (unten) |
|---|---|---|---|---|
| I. | 2 | 18 | 1·4 | 18·6 |
| II. | 5 | 15 | 4·7 | 15·3 |
| III. | 15 | 5 | 15·5 | 4·5 |
| IV. | 18 | 2 | 18·7 | 1·3, |

| woraus | (I. und IV.) | (I. und III.) | (II. und IV.) | (II. und III) |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 0·036 | 0·037 | 0·033 | 0·034 |
| $\beta$ | 0·042 | 0·044 | 0·041 | 0·043; |

für Amylalkohol und Wasser:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 17 | 3 | 18·31 | 1·60 |
| II. | 13 | 7 | 14·30 | 5·61 |
| III. | 7 | 13 | 7·61 | 12·35 |
| IV. | 3 | 17 | 2·90 | 17·08 |

| | (I. IV.) | (I. III) | (II. IV.) | (III. IV.) |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 0·019 | — 0·006 | 0·023 | 0·027 |
| $\beta$ | 0·084 | 0·082 | 0·118 | 0·146 |

Die starke Kontraktion im letzteren System, für die in den Formeln Korrektionen angebracht sind, lässt ebenso wie die fehlende Übereinstimmung der $\alpha$- und $\beta$-Werte auf die Bildung einer Verbindung schliessen. *R. Abegg.*

---

**116. Durchtritt Hertz'scher Wellen durch Flüssigkeiten** von E. Branly (Compt. rend. **129,** 672—675. 1899). Ein Empfänger Hertzscher Wellen wurde in eine Flüssigkeitskammer derart eingebaut, dass die Wellen nur durch die Flüssigkeit zu ihm gelangen konnten. Es ergab sich, dass — wie nach dem dielektrischen und Leitvermögen zu erwarten — Luft und Öl geringe, Wasser eine erhebliche Schirmwirkung ausübt, und mit $NaCl$ schwach leitend gemachtes Wasser, z. B. Meerwasser fast nichts durchlässt. $ZnSO$-, $Na_2SO$-, $CuSO_4$-Lösungen schienen etwas geringere, aber ähnliche Wirkung wie $NaCl$ zu haben.

*R. Abegg.*

---

**117. Untersuchungen über die Diamine. Diäthylendiamin (Piperazin)** von Berthelot (Compt. rend. **129,** 687—694. 1899).

Lösungswärme der hydratischen (6 $H_2O$) Base — 91·5 K.,
der anhydrischen Base + 51·6 K.,
Hydratationswärme der letzteren also + 143·1 K.,

mit flüssigem, + 49 K. mit festem Wasser. Die Existenz anderer Hydrate wird widerlegt, indem Präparate mit mehr oder weniger als 6 $H_2O$ die nach der Mischungsregel aus 6-Hydrat und Anhydrid berechneten Lösungswärmen ergeben. Die Bildungswärme $C_4$, $H_{10}$, $N_2$, 6 $H_2O$ flüssig = + 309 K., nach Abzug der Hydratationswärme bleibt für das Anhydrid $C_4$, $H_{10}$, $N_2$ = + 166 K.

Der Vergleich mit Äthylendiamin ergiebt für den Unterschied $C_2H_2$ + 78 K., während in anderen Reihen die Zusammensetzungsdifferenz $C_2H_2$ negativen Wärmetönungen entspricht.

Die Neutralisationswärme in verdünnter Lösung mit 1 $HClaq$ = + 103·6 K., mit dem 2. $HCl$ + 70·5 K.; „also" ist Piperazin schwächer als Äthylendiamin, (da dies höhere Neutralisationswärmen besitzt). Zufällig stimmt dies mit den Affinitätsmessungen Bredigs (**13,** 311—312) im vorliegenden Fall überein. Das Dichlorhydrat (mit 1 $H_2O$ krystallisiert) hat die Lösungswärme 60 K., das anhydrische — 40·9 K.

*R. Abegg.*

---

**118. Über einige Eigenschaften der Diamine nach ihrer Neutralisationswärme** von Berthelot (Compt. rend. **129,** 644—700. 1899). Die Thatsache, dass die verschiedenen Valenzen mehrwertiger organischer Basen verschiedene Neutralisationswärme besitzen, giebt ein Mittel, thermochemisch die Mehrwertigkeit derselben zu erkennen. Ferner zeigt sich, dass die Indikatoren Methylorange und Phenolphtaleïn mit Äthylendiamin und Piperazin verschiedene Titrationen geben, indem ersterer Indikator beide, letzterer nur eine Valenz angiebt. Dies beruht, wie wohl bekannt, darauf, dass Phenolphtaleïn eine sehr schwache, Methylorange eine ziemlich starke Säure ist, so dass die schwachen zweiwertigen Ionen der Amine zwar mit ersterem noch Salze, d. h. Indikatorionen bilden, nicht aber mit letzterem wegen der hydrolytischen Spaltung. Der Verf. hofft dagegen, die theoretische Deutung dieser verschiedenen Indikatorreaktionen auf Grund thermochemischer „Betrachtungen" zu finden. In exakter Weise sind diese Affinitätsverhältnisse bereits von Bredig (**13,** 213) erörtert worden, wenn auch Messungen der $OH'$-Dissociation von basischen Salzen noch zu fehlen scheinen.

*R. Abegg.*

---

**119. Über die Masse des Kubikdezimeters Wassers** von Ch. Fabry, J. Macé de Lépinay und A. Perot (Compt. rend. **129**, 709—712. 1899). Ein Quarzwürfel wird durch hohe Interferenzen mittels Lichtwellenlängen genau ausgemessen und findet sich bei 4° zu 61·75136 ccm, das von demselben verdrängte Wassergewicht von 4° ist 61·75004 g. Daraus folgt

1000 cm Wasser von 4° = 999·9786 g = 1 Kilo — 21·4 mg.

*R. Abegg.*

---

**120. Über die durch Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioaktivität** von P. und Frau M. P. Curie; Bemerkung dazu von H. Becquerel (Compt. rend. **129**, 714—716. 1899). Es wird die interessante Entdeckung gemacht, dass die Radioaktivität auf beliebige Stoffe, wie Zink, Aluminium, Blei, Messing, Platin, Wismut, Nickel, Papier, Baryumkarbonat, Wismutsulfid, und zwar in annähernd gleichem Masse übertragbar ist. Da diese Übertragung auch durch die dünne Aluminiumwand eines allseitig verschlossenen Metallkasten gelingt, so scheint eine materielle Übertragung ausgeschlossen. In dieser Weise erhielten die Verf. mittels einer strahlenden Substanz von 5000facher Uranintensität eine 10 bis 17fach das Uran übertreffende Radioaktivität; bei direkter Berührung erreicht man eine mehrhundertfache Uranstrahlung. Die induzierte Radioaktivität nimmt mit der Dauer der Bestrahlung (nach einigen Stunden) einen Maximalwert an, fällt nach Aufhören der Bestrahlung zuerst schnell, dann langsamer, asymptotisch bis Null, ab. Von den durch Röntgenstrahlen erregten Strahlen unterscheiden sich die hier beobachteten durch ihre Dauer, während jene gleichzeitig mit der Erregung entstehen und verschwinden. Man könnte den Unterschied auch wohl als einen nur graduellen wie den von Phosphorescenz und Fluorescenz auffassen.

Becquerel macht darauf aufmerksam, dass er Andeutungen ähnlicher Verhältnisse bereits beobachtet habe, die hier infolge der enormen Strahlungsintensitäten sehr deutlich geworden sind.

*R. Abegg.*

---

**121. Über das Spektrum des Radiums** von E. Demarçay (Compt. rend. **129**, 716—717. 1899). Mit einer Curieschen Radiumprobe von ca. $1{\cdot}7{\cdot}10^4$facher Uranintensität wurden zwischen $\lambda = 500$ und $\lambda = 350\ \mu\mu$ Spektrumphotographien gemacht. Dieselben zeigten das vollständige Baryumspektrum, dasjenige der Elektroden und zufälliger Verunreinigungen und die neuen Linien, deren Intensitäten mit 1 bis 16 (16 die grösste) bezeichnet werden, nämlich:

| $\mu\mu$ | | $\mu\mu$ | |
|---|---|---|---|
| 482·63 | 10 | 453·35 | 9 |
| 472·69 | 5 | 445·80 | 3 |
| 469·98 | 3 | 443·61 | 8 |
| 469·21 | 7 | 436·42 | 3 |
| 468·30 | 14 | 434·06 | 12 |
| 464·19 | 4 | 381·47 | 16 |
| 462·74 | 4 | 364·96 | 12 |
| 460·03 | 3 | | |

Die Linien unterscheiden sich in nichts von denen gewöhnlicher Stoffe, und ihre Zugehörigkeit zum Radium geht daraus hervor, dass sie um so deutlicher werden, je grösser die Radioaktivität der Substanz ist.

*R. Abegg.*

**122. Umwandlung von Styrol in Metastyrol unter dem Einfluss des Lichts** von G. Lemoine (Compt. rend. **129**, 719—722. 1899). Die (**27**, 163) durch Erwärmung erfolgende langsame Umwandlung des flüssigen Styrols in (festes jedoch in ersterem gelöstes) Metastyrol wird durch Sonnenlicht erheblich beschleunigt. In Schichten von 1, 4, 10 mm Dicke war das Verhältnis der umgesetzten Prozente wie 1·23 : 1 : 0·55, d. h. die aktiven Strahlen gelangen wenig über 4 mm hinaus. Vergleichende Belichtungen von Styrol ohne und durch eine Schicht von Styrol ergaben bei einer absorbierenden Styrolschicht

| | | | |
|---|---|---|---|
| von | 1 | 4 | 10 mm gegen das frei belichtete |
| die Wirkung | 0·85 | 0·47 | 0·23. |

Ultraviolettes Licht wirkt erheblich stärker als die längeren Wellen. Eine Nachwirkung der Belichtung im Dunkeln konnte nicht bemerkt werden.

Für die Absorption wird eine die Beobachtungen genügend darstellende Formel aufgestellt.

Vergleichsversuche für gleiche Styrolmengen bei + 35° und + 3° ergaben, dass bei den höheren Temperaturen die Umwandlung das 2·6fache der niedrigeren betrug. Daraus eine der Belichtung äquivalente Erwärmung zu berechnen, kann nur von formaler Bedeutung sein, solange nicht vorher konstatiert ist, ob die Lichtreaktion von gleicher Ordnung wie die in der Dunkelheit verlaufende ist, was nach der bekannten Untersuchung Bodensteins (**22**, 23) nicht vorausgesetzt werden darf. *R. Abegg.*

---

**123. Über das Atomgewicht des Metalls im Radiumbaryumchlorid** von Frau Sklodowska Curie (Compt. rend. **129**, 760—762. 1899). Es wurden 2 kg Baryumchlorid, welches aus $^1/_2$ Tonne Uranerzrückständen gewonnen war, mit Alkohol fraktioniert gefällt; die Radioaktivität konzentrierte sich in den gefällten Portionen. Sie wurde gemessen durch den Strom $i$, welcher zwischen zwei auf 100 Volt geladenen Platten von 8 cm Durchmesser und 3 cm Abstand zustandekommt, wenn das Präparat auf der Mitte der einen Platte eine Kreisfläche von 2 cm Durchmesser bedeckt. Metallisches Uran giebt so $0{\cdot}25.10^{-15}$ Amp. Folgende Tabelle enthält unter $i$ diese Stromstärken, unter $a$ die Vervielfachung der Uranradioaktivität, unter $m$ das für die betreffende Fraktion gefundene Atomgewicht (durch Umwandlung in $AgCl$ bestimmt), unter $Ba$ das parallel damit bestimmte Atomgewicht des reinen Baryums.

| $i \cdot 10^{11}$ | $a$ | $m$ | $Ba$ |
|---|---|---|---|
| 750 | 3000 | 140·0 | 138·1 |
| 1170 | 4700 | 140·9 | 137·6 |
| 1870 | 7500 | 145·8 | 137·8 |

Die Radioaktivität ist unmittelbar nach der Herstellung des Präparats gemessen worden, da sie nach Giesel (**32**, 403) mit dem Alter erheblich zunimmt; das Präparat Demarçays (s. Ref. 121) mit $a = 17000$ war noch aktiver, reichte aber nicht zu einer Atomgewichtsbestimmung. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Zahlen die Existenz des Radiums als eines Elements von höherem Atomgewicht als Baryum ausser Zweifel gestellt. *R. Abegg.*

---

**124. Wirkung des Fluorwasserstoffs und des Fluors auf das Glas** von H. Moissan (Compt. rend. **129**, 799—804. 1899). Gegenstand der Untersuchung ist die Frage, ob die Reaktionsfähigkeit von $HF$ und $F$, wie in anderen Fällen, durch absolute Trockenheit verschwindet. Es fand sich, dass $HF$ unter allen Umständen Glas mit grösster Heftigkeit angreift. Völlig trockenes und von $HF$ durch Kondensation in flüssiger Luft oder in Aceton + fester Kohlensäure befreites Fluor greift dagegen Glas garnicht an, so dass trockene und von organischem Staub (der $HF$-Bildung veranlasst) freie Glasgefässe zur Aufbewahrung von Fluor sich vorzüglich eignen, selbst bei 100° und beim Zuschmelzen nicht angegriffen werden. Öffnet man ein solches Glasrohr über trockenem Quecksilber, so steigt dies ein wenig hinein, es bildet sich eine Haut von Fluorquecksilber, die kohärent genug ist, um die weitere Einwirkung des Fluors zu verhindern. Beim Schütteln zerreisst sie, und alles Fluor wird absorbiert; das Glas bleibt auch hier unangegriffen. *R. Abegg.*

---

**125. Chemische Wirkungen der Becquerelstrahlen** von P. und Frau Curie (Compt. rend. **129**, 823—825. 1899). Demarçay (s. 121) bemerkte, dass eine Radiumbaryumchlorid enthaltende Flasche deutlich nach Ozon roch; der Geruch verschwand nahezu beim Offenstehen und war nach 10 Minuten langem Abschluss wieder in ursprünglicher Stärke vorhanden. Es fand sich, dass nicht die Luminescenz, sondern die unsichtbare Becquerelstrahlung für die Intensität der chemischen Wirkung massgebend war. Ein sehr aktives Präparat färbte die direkt berührten Glaswände einer Flasche in ca. 10 Tagen fast schwarz, die weiter entfernten Stellen violett. Auch die spontane Veränderung des Radiumbaryumplatincyanürs ist jedenfalls eine chemische Wirkung der Strahlung. Radiumbaryumchloridkrystalle sind zuerst farblos, werden aber in der Mutterlauge mit der Zeit rosa, und die Aktivität nimmt zu, die trockenen werden gelb. Die Färbungen erinnern an die Goldsteinschen Kathodenstrahlfärbungen von Salzen. Die Ozonbildung beweist, dass die Strahlung ein Energieäquivalent hat. *R. Abegg.*

---

**126. Gegenseitiger Ersatz von Metallen** von Colson (Compt. rend. **129**, 825—827. 1899). Kupfer und Silber in feinverteilter Form verdrängen Wasserstoff aus $H_2SO_4$ nicht. Dagegen geht die endothermische Reaktion

$$Hg_2Cl_2 + 2\,Ag \rightarrow 2\,AgCl + 2\,Hg$$

bei 170° im Vakuum von 0·01 mm $Hg$-Druck sichtlich, bei 260° flott vor sich. Ebenso erfolgt die endothermische Reaktion

$$HgS + 2\,Ag \rightarrow Ag_2S + Hg;$$

beide bis zu einem von der Tension des $Hg$-Dampfes abhängigen Gleichgewichtszustand, der, wie notwendig, von der $Ag_2S$-Quantität unabhängig ist.

$CdS + 2\,Cu$ reagiert endothermisch, doch schien bei 600° der $Cd$-Dampfdruck kein Gleichgewicht zu bedingen, da aus neuen $CdS$-Mengen wieder $Cd$-Dampf entstand. Das $Cu$ wirkt daher vielleicht nur als Beschleuniger der freiwilligen $CdS$-Dissociation. Ebenso verhält sich $CdO$. *R. Abegg.*

---

**127. Über das Methylensulfat** von M. Delépine (Compt. rend. **129,** 831—833. 1899). Das Methylensulfat $CH_2SO_4$ hat die Verbrennungswärme 1415 K. (konst. Druck) und die Bildungswärme + 1629 K. An die Zahlen werden Betrachtungen über die Beständigkeit im Sinne von Berthelot angeschlossen. *R. Abegg.*

---

**128. Über die chemische Wirkung der X-Strahlen** von P. Villard (Compt. rend. **129,** 882—883. 1899). Gewisse vom Verf. beobachtete Farbänderungen des Glases von Röntgenröhren werden den von Curie (Ref. 125) beobachteten chemischen Wirkungen der Radiumstrahlen an die Seite gestellt. *R. Abegg.*

---

**129. Über die Einwirkung trockener Chlorwasserstoffsäure auf Silber und die inverse Reaktion** von Jouniaux (Compt. rend. **129,** 883—886. 1899). Für die Reaktion von Wasserstoff auf Chlorsilber und von Chlorwasserstoff auf Silber finden sich folgende „Gleichgewichte", in denen $\varrho$ den $^0/_0$-Gehalt des Gasraumes an Chlorwasserstoff darstellt

| | $AgCl + H$ | | $HCl + Ag$ |
|---|---|---|---|
| | $\varrho$ | | $\varrho$ |
| 350° | 75·88 | 490° | 94·03 |
| 440° | 88·42 | 530° | 92·92 |
| 600° | 92·84 | 600° | 92·79 |

Für 600° sind die Gleichgewichte identisch, unterhalb der Temperatur stellen sich falsche Gleichgewichte ein, deren Realität gegen mögliche Einwände gestützt wird. Die Arbeit datiert aus Lille (vgl. **30,** 567). *R. Abegg.*

---

**130. Untersuchungen über die Phosphorescenzerscheinungen durch Radiumstrahlung** von H. Becquerel (Compt. rend. **129,** 912—917. 1899). Von den geschilderten Erscheinungen sei als besonders charakteristisch hervorgehoben, dass der durch Erwärmung seiner Thermoluminescenzfähigkeit beraubte Flussspat dieselbe durch Radiumbestrahlung wiedererlangt. Seine gleichzeitig erlangte Radioaktivität lässt sich durch Waschen beseitigen, die Thermoluminescenz bleibt aber bestehen. *R. Abegg.*

---

**131. Über die zusammengesetzen Metallradikale: Quecksilberderivate** von Berthelot (Compt. rend. **129,** 918—920. 1899). $Hg(CH_3)_2$ hat die Bildungswärme — 362 K., $Hg(C_2H_5)_2$ — 128 K., $Hg(C_6H_5)_2$ — 885 K., sind somit stark endotherme Verbindungen. *R. Abegg.*

---

**132. Die Milchsäure** von Berthelot und Delépine (Compt. rend. **129,** 920—926. 1899). Es werden die thermochemischen Daten der Milchsäurederivate mitgeteilt; die Bildungswärme der Milchsäure ist + 1632 K., ihre Lösungswärme + 11 K. *R. Abegg.*

---

**133. Einfluss der X-Strahlen auf den elektrischen Widerstand des Selens** von Perreau (Compt. rend. **129,** 956—957. 1899). Wie Licht wirken auch Röntgenstrahlen vermindernd auf den Widerstand des Selens. *R. Abegg.*

---

**134. Über die Feststellung der Fluorescenz des Aluminiums und Magnesiums in Wasser und Alkohol unter der Einwirkung von Induktorienströmen** von Th. Tommasina (Compt. rend. **129**, 957—959. 1899). Von verschiedenen untersuchten Metallen zeigen nur Magnesium und Aluminium die Eigenschaft, als Anode von Induktorienströmen in Wasser und Alkohol leuchtend zu werden. In Ölen trat kein Leuchten auf. Es wird angenommen, dass die Bildung der Oxydschicht und ihr hoher Widerstand gegen den Strom die Erscheinung bedingt.

*R. Abegg.*

---

**135. Dissociation des Ammonium- und Kaliumquecksilberjodids durch Wasser** von M. François (Compt. rend. **129**, 959—962. 1899). Es wird konstatiert, dass die beiden genannten Komplexsalze durch Wasser bis zu einem Gleichgewichtszustande zersetzt werden, der auch durch Auflösen von überschüssigem $HgJ_2$ in $KJ$-, resp. $NH_4J$-Lösung erreicht wird. Charakteristisch für die mangelhafte theoretische Durcharbeitung dieser Dissociationserscheinung ist die Angabe der Konzentrationen in Grammen statt Mol.! Die Wasserzusätze sind so wenig variiert, dass nicht einmal wesentlich verschiedene Systeme resultierten.

*R. Abegg.*

---

**136. Über die Wärmetönungen der fraktionierten Neutralisation der Karbonylferrocyanwasserstoffsäure im Vergleich zu denen der Ferrocyanwasserstoffsäure** von J. A. Muller (Compt. rend. **129**, 962—964. 1899). Die Säure $H_4FeCy_6$ entwickelt 141·5; 138·6; 140·7; 141 K. pro $^1/_4$-Neutralisation; die dreibasische Säure $H_3FeCOCy_5$ ergiebt für je $^1/_3$-Neutralisation die Beträge 140·7; 138·7; 139·6 K., also etwa ebensoviel pro $H$, wie die vorige. Daraus wird der in Frankreich obligate falsche Schluss gezogen, dass die Säuren gleich stark seien. *R. Abegg.*

---

**137. Über die Molekularrefraktion und -dispersion und das Drehungsvermögen einiger Alkoylkampfer** von A. Haller und P. Th. Muller (Compt. rend. **129**, 1005—1008. 1899). Die interessanten grossen Abweichungen, welche die Verff. (**30**, 571) zwischen den berechneten und beobachteten optischen Konstanten der aromatischen Kampferaldehydverbindungen gefunden haben, verschwinden bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen für die Refraktionen völlig, während bei den Dispersionen noch erhebliche Differenzen konstatiert werden. Die Drehungen sind gegenüber den ungesättigten Verbindungen kleiner, was vielleicht auf der Entstehung eines zweiten asymmetrischen $C$-Atoms beruht, welches der anderen Drehung entgegenwirkt. *R. Abegg.*

---

**138. Alkalimetrie der Amine** von A. Astruc (Compt. rend. **129**, 1021—1023. 1899). Es wird auf die bekannte Thatsache (Ostwald, Analyt. Chem. 2. Aufl. S. 116) aufmerksam gemacht, dass Methylorange auf schwächere Basen reagiert als Phenolphtaleïn, so dass ihr Verhalten gegen diese Indikatoren einen Massstab für die Stärke der Basen abgeben kann (vgl. **13**, 318. 407). *R. Abegg.*

---

**139. Über die Strahlung der radioaktiven Stoffe** von H. Becquerel (Compt. rend. **129**, 1205—1207. 1899). Poloniumnitratstrahlen zeigen im Gegensatz zu Radiumstrahlen keine merkliche Ablenkbarkeit durch den Magnet. *R. Abegg.*

---

**140. Über die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen des Merkurijodids** von D. Gernez (Compt. rend. **129**, 1234—1236. 1899). Auf sorgfältige Weise wird durch Beobachtung der Umwandlungsgeschwindigkeit der gelben und roten Modifikation in einander der Umwandlungspunkt näher und näher eingeschlossen und zu + 126° ermittelt. *R. Abegg.*

---

**141. Neutralisationswärme und Acidimetrie der Kakodylsäure** von H. Imbert (Compt. rend. **129**, 1244—1246. 1899). Die Kakodylsäure, $H(CH_3)_2AsO_2$ ist neutral gegen Methylorange, sauer gegen Phenolphtaleïn, erscheint also als schwache Säure; dies findet Verf. durch ihre Neutralisationswärme von 141 K. bestätigt. *R. Abegg.*

---

**142. Über das Hydrat des Natriumsuperoxyds und die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd** von de Forcrand (Compt. rend. **129**, 1246—1249. 1899). Aus den thermochemischen Daten des $Na_2O_2$ sei hervorgehoben, dass

| | | |
|---|---|---|
| festes | $Na_2O + O = Na_2O_2$ | + 277·55 K. |
| gelöstes | $Na_2O + O = Na_2O_2aq$ | — 169·87 „ |
| festes | $Na_2O_2 + 8H_2O$ = festes $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ | + 340·8 „ |

*R. Abegg.*

---

**143. Verbindungen von Lithiumchlorid mit Äthylamin** von J. Bonnefoi (Compt. rend. **129**, 1257—1259. 1899). $LiCl, C_2H_5NH_2 = + 138{\cdot}3$ K.; die Dissociationsspannungen sind bei 89·3 757 mm, bei 91·7 858 mm, was 137 K. als Dissociationswärme berechnen lässt. $LiCl \cdot C_2H_5NH_2, C_2H_5NH_2 = + 109{\cdot}8$ K.; die Dissociationsspannungen + 69·4° 743 mm, 72° 840 mm ergeben 110·9 K. ($LiCl. 2C_2H_5NH_2), C_2H_5NH_2 = + 105{\cdot}7$ K.; die Dissociationsspannungen sind bei 57° 696 mm bei 61° 843 mm und ergeben 105·0 K. Die Wärmetönungen sind fast dieselben, wie mit $NH_3$ (**29**, 383) und $CH_3NH_2$ (**29**, 560). *R. Abegg.*

---

**144. Über die Sublimationswärme der Kohlensäure und die Verdampfungswärme der Luft** von U. Behn (Ann. d. Physik (4) 1, 270—274. 1900). Ein Metallstück, von Zimmertemperatur, dessen spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen bekannt ist, wird in flüssige Luft, bezw. feste Kohlensäure gesenkt und die durch die Wärmezufuhr entwickelte Gasmenge gemessen. Danach berechnet sich für Luft — d. h. hier Sauerstoff mit 7% Stickstoff — die Verdampfungswärme zu 50·8 Kal., für Kohlensäure die Sublimationswärme zu 142·4 Kal., auf Grund der Clapeyronschen Formel daraus die Dampfdichte beim Siedepunkt zu 0·00280, bezw. 0·00237. *Wiedeburg.*

---

**Berichtigung.**

In Band XXXII, S. 570, Z. 24 v. o. ist zu lesen „konstanten“ statt „inkonstanten“.

# Über Elektrolyse durch semipermeable Membranen.

Von

**B. Moritz.**

(Mit einer Figur im Text.)

Bereits vor sechzig Jahren beschäftigte sich J. F. Daniell[1]) mit der Elektrolyse durch Niederschlagsmembranen. In seinen Mitteilungen an M. Faraday findet sich in der zweiten Abhandlung: „On the Electrolysis of Secondary Compounds", an der zitierten Stelle, sein Beobachtungsmaterial hierüber. Bei seinen Versuchen kommunizierten verschiedene Metallsalzlösungen mit einer Lösung von kaustischem Kali, welche gegen sie durch eine Membran von tierischer Blase abgegrenzt war. Bei der Elektrolyse schieden sich an den Grenzschichten sowohl Oxyde wie auch Metalle ab. Die Kathode befand sich in der Kalilösung, die Anode in der Salzlösung. Bei dieser Kombination ergaben Kupfersulfat, Bleinitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Silbernitratlösungen Metall- und Oxydabscheidungen auf der Membran. Dagegen gaben z. B. Magnesiumsulfatlösungen nur Oxydabscheidungen. Von Interesse erscheint es, dass J. F. Daniell die Versuche bereits dadurch variierte, dass er die Anzahl zur Elektrolyse verwendeter Elemente änderte. Für die semipermeablen Niederschlagsmembranen wurde von W. Ostwald[2]) an der Ferrocyankupfermembran die Metallabscheidung nachgewiesen und das Auftreten von Polarisationen bei diesem Vorgange bemerkt. Auf Grund seiner Versuche betonte W. Ostwald, dass die Stromleitung durch die semipermeablen Membranen in gewisser Beziehung der metallischen vergleichbar sei. Gleichzeitig hatte G. Tammann[3]) gefunden, dass die semipermeablen Membranen von Ferrocyanzink, Ferrocyankupfer und Ferrocyanquecksilber Wechselströmen gegenüber anfänglich nur einen verschwindenden Widerstand entwickeln. Weiterhin zeigte A. Oberbeck[4]), dass bei Niederschlags- und semipermeablen Mem-

[1]) Phil. Trans. **11**, 209 (1840).
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 71 (1890).
[3]) Diese Zeitschr. **6**, 237 (1890).
[4]) Wied. Ann. **42**, 193 (1891).

branen der Sitz der Polarisationen wesentlich an der unter Einwirkung des Stromes sich verdickenden Membran liegt. In einer weiteren Arbeit fand G. Tammann[1]), dass die auf den Niederschlagsmembranen abgeschiedenen Metallmengen immer sehr viel geringer sind, als die der durchgegangenen Elektrizitätsmenge äquivalenten Quantitäten. Er zeigte ferner, dass bei geringen Stromdichten die Metallabscheidung auf der Ferrocyankupfermembran ganz ausbleibt. Für die Polarisationen an Niederschlagsmembranen fand P. Springmann[2]), dass „unterhalb einer bestimmten, von der Natur der Elektrolyse abhängigen Grenze der Stromdichte geringe oder gar keine Polarisation eintritt". Dieses Resultat gilt nur für kleine Zeitintervalle. Ferner fand er, „dass die Polarisation über eine obere Grenze nicht ansteigen kann, gleichviel, wie sehr die Stromstärke sich erhöht"; dagegen hat sich ergeben, dass bei der Elektrolyse durch Ferrocyankupfermembranen bei genügender Steigerung der primären Stromstärke ein Maximum erreicht wird. J. Mijers[3]) veröffentlichte ferner vor kurzem Resultate von Elektrolysen durch Ferrocyankupfermembranen. Bei seiner Versuchsanordnung wurde die in Pergamentpapier eingelagerte Membran aus den erzeugenden Membranogenlösungen entfernt und bei der Elektrolyse als Scheidewand zwischen zwei Kupfersulfatlösungen eingeschaltet; in anderen Fällen grenzten an die Membran Lösungen von Kalisalpeter und Kupfersulfat oder auch angesäuertes Wasser und Kupfersulfat. Er findet, dass unter diesen Verhältnissen Kupferionen die Membran durchwandern, doch giebt die Anordnung keine Garantien für die Intakterhaltung der Membran während der Elektrolyse.

Im Jahre 1894 hatte ich die Frage zu beantworten gesucht, bei welcher primären Stromdichte die Metallabscheidung auf den semipermeablen Membranen beginnt. Ferner verfolgte ich die Polarisationserscheinungen an den Membranen, besonders für konstante niedere primäre Stromdichten, da derartige Messungen nicht vorlagen. Bei allen meinen Untersuchungen beschränkte ich mich auf den Fall, dass die Membran bildenden Ionen gegeneinander wandern, da bekanntlich an diesen Membranen bei der Elektrolyse in anderer Richtung sowohl Metallabscheidung als auch erheblichere Polarisationen ausbleiben. Die Veröffentlichung der Resultate hat sich bis jetzt verzögert; da die be-

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1891, Nr. 3.

[2]) Dissertation. Greifswald 1892 und Wied. Ann. **51**, 140 (1894).

[3]) Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1898. Tome XVII pag. 177.

rührten Fragen jedoch später nicht eingehender untersucht sind, so dürfte der folgende Beitrag zur Klärung derselben vielleicht einiges Interesse haben.

## Versuchsanordnung.

Elektrolysiert man folgendes System:

Kathode | $CuSO_4$ | Membran I | $K_4F_2Cy_6$ | Membran II | $CuSO_4$ | Anode,

so wandern die membranbildenden Ionen an der Membran I auseinander, während sie sich an der Membran II gegeneinander bewegen.

An der Membran I, welche sich während der Elektrolyse verdünnt, werden nur unerhebliche Polarisationen bemerkt, während an der Membran II, die sich unter Einwirkung des Stromes verdickt, höhere Werte der elektromotorischen Gegenkraft und die bekannte Metallabscheidung auftreten. Auf die Membran II beziehen sich alle nachfolgenden Messungen. Bei allen Versuchen wurde die gleiche, nachstehend beschriebene Versuchsanordnung eingehalten.

Die Lösungen von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ mit den Elektroden aus reinem *Zn*, resp. *Cu* wurden in abgesprengten Reagensgläsern, die einseitig mit Pergamentpapier verschlossen waren, untergebracht. Die Ferrocyankaliumlösung befand sich in einem cylindrischen Gefässe, welches durch einen Pappdeckel verschlossen war. Im Deckel waren an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks von circa 8 cm Seitenlänge drei runde Ausschnitte angebracht, durch welche drei der wie beschrieben armierten Reagensgläser einige Centimeter tief in die Flüssigkeit eingesenkt wurden. Um nicht die Summe kathodischer und anodischer Polarisation zu bestimmen, wurde bei jeder Messung durch Umlegen der Wippe das dritte, sonst stromfreie Gefäss mit dem Anodengefässe verbunden. Die Polarisationsbestimmungen erfolgten im übrigen nach der Kompensationsmethode, die A. Oberbeck und P. Springmann anwandten. Die methodischen Fehler jeder Bestimmung betrugen bei Polarisationen bis zu 0·01 Volt circa 10%, bei solchen bis zu 0·1 Volt circa 3% und bei noch höheren Werten circa 1% des Gesamtwertes. Die Reste metallischer Polarisation an den Elektroden waren von der Grössenordnung 0·001 Volt. Zur willkürlichen Regelung der primären Stromstärke diente ein Flüssigkeitswiderstand von $ZnSO_4$-Lösung zwischen verstellbaren, amalgamierten *Zn*-Elektroden. Die primäre Stromstärke wurde durch ein in Zehntelmilliampère geteiltes Ampèremeter gemessen. Die elektromotorische Kraft des primären Stromes betrug in allen Versuchen circa 60 Volt und war wäh-

rend derselben konstant. Die Temperaturschwankungen an den Lösungen lagen zwischen 19° und 20°; auf den Gang der Polarisationen hatten diese Differenzen keinen Einfluss. Um bei Eröffnung jeder Elektrolyse die gewünschten Stromdichten aufsteigend zu erreichen, war die Anordnung getroffen, dass der variable Flüssigkeitswiderstand vor Schluss des primären Stromes auf einen sehr hohen Wert gebracht werden konnte. Die bei Stromschluss dann auftretenden minimalen Ströme von einigen Hundertsteln Milliampère wurden, durch Verminderung des Widerstandes, in einigen Sekunden auf den gewünschten Wert gebracht. Bei steil aufsteigender Polarisationskurve kommt ein Fehler in der Zeitbestimmung in Betracht; derselbe kann 2 bis 4% des gemessenen Zeitintervalles betragen. Für gleiche Membranoberflächen wurden stets dieselben Gefässe nach Erneuerung der Papiermembran verwendet, da die Bestimmung der Oberfläche wegen Abweichung des Gefässquerschnittes von der kreisförmigen Gestalt bis 5% fehlerhaft sein kann.

**Abhängigkeit der elektromotrischen Kraft des Polarisationsstromes bei konstanter primärer Stromintensität von der Zeit.**

Zuerst wurde die primäre Stromstärke zwischen 0·15 und 0·25 Milliampère geändert und jedesmal bei einem konstanten Werte derselben 45 bis 150 Minuten lang unter Bestimmung der Polarisation elektrolysiert. Für jede Stromstärke wurden Papiermembran und Lösungen erneuert.

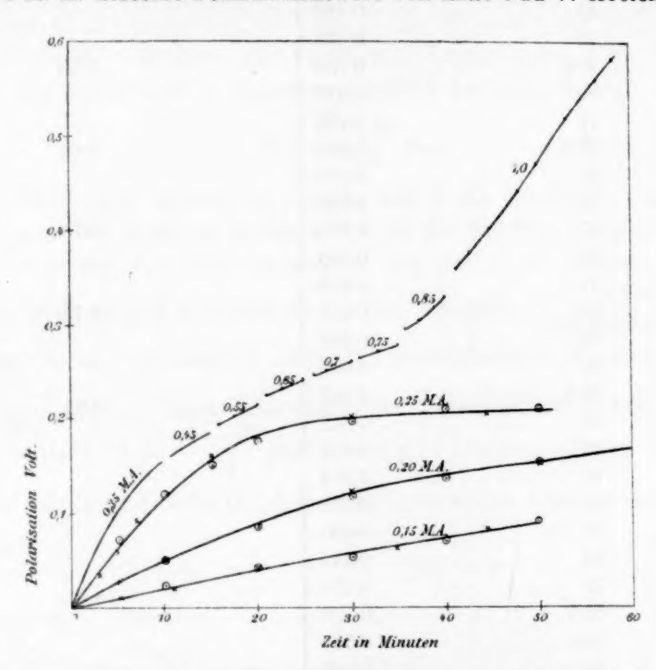
Tabelle 1.

Konzentration: $K_4FeCy_6$ spez. Gew. 1·018; $CuSO_4$ spez. Gew. 1·024.
Membrandurchmesser: 1·35 cm.
Temperatur 19°.

| Stromstärke: 0·15 M.-A. | | Stromstärke: 0·2 M.-A. | | Stromstärke: 0·25 M.-A. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit Minuten | Polarisation Volt | Zeit Minuten | Polarisation Volt | Zeit Minuten | Polarisation Volt |
| 3 | 0·007 | 1 | 0·012 | 3 | 0·027 |
| 5 | 0·012 | 3 | 0·018 | 5 | 0·052 |
| 7 | 0·016 | 5 | 0·027 | 7 | 0·095 |
| 11 | 0·020 | 7 | 0·032 | 15 | 0·168 |
| 17 | 0·031 | 10 | 0·053 | 30 | 0·199 |
| 20 | 0·041 | 20 | 0·087 | 45 | 0·209 |
| 35 | 0·070 | 30 | 0·121 | | |
| 44 | 0·084 | 50 | 0·153 | | |
| | | 150 | 0·210 | | |

Man übersieht auf der Figur, dass, je kleiner die primäre Stromstärke ist, um so genauer proportional der Zeit der anfängliche Anstieg der

Polarisation vor sich geht, zweitens, dass anfänglich in gleichen Zeitinkrementen die Polarisationen schneller als proportional der primären Stromstärke anwachsen, drittens, dass bei weiterer Zunahme der Zeit das Wachstum der Polarisation um so schneller verzögert wird, je höher die konstante Stromstärke ist, so dass schliesslich für alle Stromstärken unter 0·3 M.-A. derselbe Polarisationswert von nahe 0·22 V. erreicht wird.




In einer zweiten Versuchsreihe mit Ferrocyankupfermembranen wurden an derselben Membran successive die Stromstärken erhöht und während 10 oder 5 Minuten jedesmal konstant erhalten, sowie einige Punkte der Polarisationskurve für jede Intensität bestimmt.

Tabelle 2.

**Konzentration.** $K_4FeCy_6$ **spez. Gew. 1·018;** $CuSO_4$ **spez. Gew. 1·024.**
**Membrandurchmesser: 1·35 cm.**

Temperatur 19°.

| Zeit Minuten | Polarisation Volt | Stromstärke Milliampère |
|---|---|---|
| 1 | 0·035 | 0·35 |
| 2·5 | 0·053 | |
| 4 | 0·088 | |
| 5 | 0·104 | |
| 6 | 0·121 | |
| 7 | 0·129 | |

| Zeit Minuten | Polarisation Volt | Stromstärke Milliampère |
|---|---|---|
| 8 | 0·137 | |
| 9 | 0·144 | 0·35 |
| 10 | 0·154 | |
| 11 | 0·162 | |
| 13·5 | 0·178 | 0·45 |
| 15 | 0·186 | |
| 16 | 0·195 | |
| 17·5 | 0·208 | 0·55 |
| 20 | 0·217 | |
| 21 | 0·230 | |
| 22·5 | 0·234 | 0·65 |
| 25 | 0·245 | |
| 26 | 0·248 | |
| 27 | 0·253 | 0·70 |
| 30 | 0·264 | |
| 31 | 0·265 | |
| 33 | 0·275 | 0·75 |
| 35 | 0·280 | |
| 36 | 0·300 | |
| 37·5 | 0·307 | 0·85 |
| 39 | 0·322 | |
| 40 | 0·336 | |
| 41 | 0·364 | |
| 43 | 0·378 | |
| 45 | 0·405 | |
| 48 | 0·445 | |
| 50 | 0·470 | 1·0 |
| 53·5 | 0·520 | |
| 58·5 | 0·580 | |
| 60 | 0·603 | |
| 62·5 | 0·620 | |
| 65 | 0·636 | |

Die Daten dieser Tabelle sind in der Fig. dargestellt. Man sieht, dass die Polarisation schnell auf ihren Grenzwert für niedere Stromdichten von 0·22 Volt ansteigt und denselben trotz weiterer Dichtesteigerung nur langsam überschreitet. Die primäre Stromstärke, bei welcher der Grenzwert 0·22 Volt überschritten werden kann, liegt etwa zwischen 0·55 M.-A. und 0·2 M.-A., bei ca. 0·3 M.-A., entsprechend einer Stromdichte von ca. $\frac{0\cdot2 \text{ M.-A.}}{\text{qcm}}$. Beim Werte 0·22 Volt liegt ein Wendepunkt der Kurve, welche die Polarisationsabhängigkeit von der primären Stromdichte darstellt.

Die Kurven der Versuche in Tabelle I lassen sich durch einen Ausdruck von der Form:

$$p = \frac{AP(1 - e^{-xt})}{A - Pe^{-xt}}$$

wiedergeben. Da derselbe von O. Wiedeburg[1]) für gewisse einfache Fälle der Polarisation an metallischer Grenzfläche abgeleitet ist, so bietet seine Anwendbarkeit hier gewisses Interesse. In dem Ausdrucke bezeichnet $p$ die Polarisation in Volt, $A$ die elektromotorische Kraft des primären Stromes, hier 60 Volt, $P$ das Maximum der Polarisation, hier 0·22 Volt, $e$ die Basis der natürlichen Logarithmen, $t$ die Zeit von Beginn der Elektrolyse in Sekunden, und $x$ hat den Wert:

$$x = \frac{A - P}{Ws} \cdot \beta,$$

wo $W$ gleich dem Gesamtwiderstande und $s$ die Oberfläche der Elektroden, hier der Membran bedeutet. $\beta$ ist für metallisch leitende Elektroden eine nur von der Temperatur und Natur des Elektrolyten und der Elektrode abhängige Konstante von der Dimension $\frac{\text{Fläche}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$.

Da die nahe konstanten Stromdichten $\delta$ der drei Versuche gleich $\delta = \frac{A - p}{Ws}$ sind, so kann man wegen der Kleinheit von $P$ und $p$ gegen $A$ angenähert $\delta = \frac{A - P}{Ws}$ und $x = \delta . \beta =$ konstanz setzen.

Es folgt eine Tabelle für $\beta$, $\delta$, und $x$, sowie eine noch zu erwähnende Konstante $\frac{1}{c}$.

| primäre Stromstärke in M.-A. | Stromdichte $\delta$ M.-A./qcm | $x$ | $\beta$ in $\frac{\text{qcm}}{\text{Coulomb}}$ | $\frac{1}{c}$ in $\frac{\text{Farad.}}{\text{qcm}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·15 | 0·105 | 0·00018333 | 1·746 | 2·672 |
| 0·20 | 0·140 | 0·00043333 | 3·035 | 1·468 |
| 0·25 | 0·175 | 0·00139666 | 7·980 | 0·568 |

In der Fig. sind die mit Kreisen, ⊙, bezeichneten Punkte der drei Kurven mit Hilfe der Konstante $x$ berechnet. Die Beziehung $x =$ konstanz, bestätigt sich in jedem einzelnen Versuche. Wird jedoch $\beta$ aus dem Ausdrucke $x = \delta\beta =$ konstanz berechnet, indem man die Stromdichte gleich dem Quotienten aus primärer Stromstärke durch die Oberfläche der Papiermembran setzt, so zeigt die Tabelle, dass diese Grösse mit steigender Stromdichte stark ansteigt. Die Grösse $\frac{1}{c}$ stellt bei den Ausführungen O. Wiedeburgs für metallische Elektroden, eine von der

[1]) Wied. Ann. **51**, 310, Formel 12 (1894).

Natur der Elektrode, sowie des Elektrolyts als auch der Temperatur unabhängige Konstante dar. Sie ist gegeben durch die Beziehung $P\beta = c$. Ihre Bedeutung ist die einer Kapazität pro Flächeneinheit. Ihr Wert bestimmt das Verhältnis der pro Flächeneinheit vorhandenen polarisierenden Ionenansammlung zu dem durch dieselbe bewirkten Potentialsprunge. Für metallische Elektroden ist sie gleich $13{\cdot}4 \frac{\text{Mikrofarad}}{\text{qcm}}$, während sie hier den viel höheren Wert $2{\cdot}672 \frac{\text{Farad}}{\text{qcm}}$ erreichen kann und mit der Stromdichte abnimmt.

## Die Polarisationen als Funktionen der primären Stromdichte und der Einfluss der Konzentration der Membranogenlösungen.

Die Versuche sind mit Ferrocyanzink und Ferrocyankupfermembranen der Art ausgeführt, dass die primäre Stromstärke drei, zwei oder fünf Minuten lang konstant erhalten und nach erfolgter Polarisationsmessung wie angegeben gesteigert wurde. Für jede Versuchsreihe wurden Lösungen und Papiermembran erneuert. In den Tabellen findet sich unter $\delta$ die primäre Stromdichte in $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$, wie sie sich aus den gemessenen Stromstärken und den angegebenen Durchmessern der kreisförmigen Papiermembranen ergiebt.

Die nachstehenden Tabellen 3, 4, 5 und 6 beziehen sich auf Ferrocyankupfermembranen, die Tabellen 7, 8 und 9 auf Ferrocyanzinkmembranen. In den Tabellen bezeichnen: $\Delta Z$ die erwähnte Einwirkungszeit jeder Stromdichte $\delta$ in Minuten; $\delta$ ist in $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$, $v$, die Polarisation, in Volt ausgedrückt; $2R$ giebt den Durchmesser der Papiermembran in cm; $t$ bezeichnet die Temperatur in Graden Celsius.

Aus den Tabellen ersieht man Folgendes:

1. In Versuch IV erreicht die Polarisation an der Ferrocyankupfermembran ein Maximum von 1·006 Volt bei einer primären Stromdichte von $\delta = 7{\cdot}95 \frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$ [1]). Für die Ferrocyanzinkmembran ist das Auftreten

[1]) Zur Zeit der Erreichung dieses Maximums liess sich im Gefäss, das die Anode enthielt, ein Geräusch vernehmen. Die Besichtigung der Anodenmembran nach dem Versuche ergab, dass metallisches Kupfer die Papiermembran auf mehreren Stellen durchdrungen hatte, während sonst die Metallabscheidung nur auf der zur Anode zu gelegenen Seite der Membran stattfand. Der Polarisationsabfall könnte hier somit durch die Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen beiden Seiten der Membran erklärt werden, besonders, da sich gleichzeitig ein Ansteigen der primären Stromstärke bemerkbar machte.

Tabelle 3.

$2R = 1{\cdot}35$ cm; $t = 19°$; $\Delta Z = 3$ Minuten; $K_4FeCy_6$ spez. Gew. 1·018; $CuSO_4$ „ „ 1·024

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta\delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·033 | 0·121 | 0·28 | 0·07 | 0·471 |
| 0·032 | 0·154 | 0·35 | 0·07 | 0·457 |
| 0·028 | 0·186 | 0·42 | 0·07 | 0·400 |
| 0·060 | 0·214 | 0·49 | 0·07 | 0·857 |
| 0·072 | 0·278 | 0·56 | 0·07 | 1·028 |
| 0·082 | 0·350 | 0·63 | 0·07 | 1·171 |
| 0·063 | 0·432 | 0·70 | 0·14 | 0·450 |
| 0·061 | 0·495 | 0·84 | 0·14 | 0·435 |
| 0·047 | 0·556 | 0·98 | 0·14 | 0·335 |
| 0·011 | 0·603 | 1·12 | 0·14 | 0·078 |
| 0·022 | 0·614 | 1·26 | 0·14 | 0·157 |
| 0·014 | 0·636 | 1·40 | 0·35 | 0·040 |
| 0·040 | 0·650 | 1·75 | 0·35 | 0·114 |
| 0·041 | 0·690 | 2·10 | 0·70 | 0·058 |
| 0·040 | 0·731 | 2·80 | 0·70 | 0·058 |
| | 0·771 | 3·50 | | |

Tabelle 4.

$2R = 2{\cdot}0$ cm. $K_4FeCy_6$ spez. Gew. $1{\cdot}035 = n$.
$\Delta Z = 3$ Minuten. $CuSO_4$ spez. Gew. $1{\cdot}024 = n$. $t = 19°$

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta\delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·060 | 0·040 | 0·223 | 0·032 | 1·87 |
| 0·050 | 0·100 | 0·255 | 0·031 | 1·56 |
| 0·021 | 0·150 | 0·286 | 0·032 | 0·65 |
| 0·027 | 0·171 | 0·318 | 0·064 | 0·42 |
| 0·016 | 0·198 | 0·382 | 0·063 | 0·25 |
| 0·029 | 0·214 | 0·445 | 0·064 | 0·43 |
| 0·032 | 0·243 | 0·509 | 0·127 | 0·25 |
| 0·035 | 0·275 | 0·636 | 0·159 | 0·22 |
| 0·044 | 0·310 | 0·795 | 0·159 | 0·27 |
| 0·126 | 0·354 | 0·954 | 0·636 | 0·20 |
| 0·079 | 0·480 | 1·590 | 0·636 | 0·109 |
| 0·138 | 0·559 | 2·226 | 0·954 | 0·14 |
| 0·208 | 0·697 | 3·180 | 1·590 | 0·13 |
| 0·064 | 0·905 | 4·770 | 1·590 | 0·04 |
| 0·037 | 0·969 | 6·360 | 1·590 | 0·023 |
| — 0·002 | 1·006 | 7·950 | 3·180 | — 0·0006 |
| — 0·089 | 1·004 | 11·130[1] | 4·770 | — 0·02 |
| — 0·018 | 0·915 | 15·900[1] | 0·000 | |
| 0·001 | 0·897 | 15·900[1] | 3·180 | +0·0003 |
| | 0·898 | 19·080[1] | | |

[1]) Bei diesen Dichten betrug die Einwirkungszeit jeder Dichte und daher die zeitliche Differenz zweier Polarisationsmessungen $\Delta Z = 5$ Minuten.

eines Maximums der Polarisation nicht ausgeschlossen, jedoch sind die Versuche nicht weit genug ausgedehnt worden.

2. Das Verhältnis des Inkrementes der Polarisation $\Delta v$ zu demjenigen der Stromdichte $\Delta \delta$, also der Wert $\frac{\Delta v}{\Delta \delta}$, nimmt in allen Ver-

Tabelle 5.

$2R = 2{\cdot}0$ cm. $K_4FeCy_6$ spez. Gew. 1·035 = $n$. $t = 19°$
$\Delta Z = 3$ Minuten. $CuSO_4$ spez. Gew. 1·024 = $n$.

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta \delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta \delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·006 | 0·005 | 0·064 | 0·032 | 0·18 |
| 0·006 | 0·011 | 0·096 | 0·031 | 0·18 |
| 0·008 | 0·017 | 0·127 | 0·032 | 0·25 |
| 0·007 | 0·025 | 0·159 | 0·032 | 0·21 |
| 0·008 | 0·032 | 0·191 | 0·032 | 0·25 |
| 0·008 | 0·040 | 0·223 | 0·032 | 0·25 |
| 0·016 | 0·048 | 0·255 | 0·032 | 0·50 |
| 0·027 | 0·064 | 0·286 | 0·032 | 0·84 |
| 0·047 | 0·091 | 0·318 | 0·031 | 1·16 |
| 0·033 | 0·138 | 0·349 | 0·033 | 1·03 |
| 0·028 | 0·171 | 0·382 | 0·063 | 0·44 |
| 0·009 | 0·199 | 0·445 | 0·064 | 0·14 |
| 0·009 | 0·208 | 0·509 | 0·127 | 0·07 |
| 0·009 | 0·217 | 0·636 | 0·160 | 0·05 |
| 0·000 | 0·226 | 0·796 | 0·158 | 0·00 |
| 0·017 | 0·226 | 0·954 | 0·636 | 0·03 |
| 0·034 | 0·243 | 1·590 | 0·636 | 0·06 |
| 0·072 | 0·277 | 2·226 | 0·636 | 0·11 |
| 0·136 | 0·349 | 2·862 | 0·954 | 0·14 |
| | 0·485 | 3·816 | | |

Tabelle 6.

$2R = 2{\cdot}0$ cm; $K_4FeCy_6 = n/2$ [1] $t = 19°$.
$\Delta Z = 2$ Minuten $CuSO_4 = n/2$

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta \delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta \delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·008 | 0·014 | 0·064 | 0·063 | 0·12 |
| 0·020 | 0·022 | 0·127 | 0·064 | 0·32 |
| 0·058 | 0·042 | 0·192 | 0·063 | 0·92 |
| 0·060 | 0·100 | 0·255 | 0·063 | 0·95 |
| 0·055 | 0·160 | 0·318 | 0·064 | 0·89 |
| 0·033 | 0·215 | 0·382 | 0·063 | 0·52 |
| 0·023 | 0·248 | 0·445 | 0·064 | 0·36 |
| 0·014 | 0·271 | 0·509 | 0·063 | 0·22 |
| 0·021 | 0·285 | 0·572 | 0·064 | 0·34 |
| | 0·306 | 0·636 | | |

[1] Die Konzentration $n/2$ ist durch Verdünnen der Lösungen vom Gehalte $n$ der vorigen Tabellen aufs doppelte Volumen erhalten.

suchen mit steigendem Werte von $\Delta\delta$ ab; so sieht man, dass $\frac{\Delta v}{\Delta\delta}$ fast um die Hälfte abnimmt, wenn $\Delta\delta$ um das Doppelte anwächst. Es folgt hieraus, dass eine Zunahme des Inkrementes der Stromdichte $\Delta\delta$, innerhalb der geringen Einwirkungsdauer jeder Dichte von einigen Minuten, auf das absolute Wachstum der Polarisation, $\Delta v$, nur geringen Einfluss hat.

3. In der Nähe des Wertes 0·22 Volt findet sich in allen Versuchen mit Ferrocyankupfermembranen ein Wendepunkt der Polarisationskurve.

Tabelle 7.

$2R = 1{\cdot}35$ cm; $K_4FeCy_6$ spec. Gew. 1·018
$\Delta Z = 3$ Minuten $ZnSO_4$ spec. Gew. 1·020   $t = 19^0$.

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta\delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0·053 | 0·28 | | |
| 0·091 | | | 0·07 | 1·3 |
| | 0·144 | 0·35 | | |
| 0·042 | | | 0·07 | 0·6 |
| | 0·186 | 0·42 | | |
| 0·014 | | | 0·07 | 0·2 |
| | 0·200 | 0·49 | | |
| 0·017 | | | 0·07 | 0·24 |
| | 0·217 | 0·56 | | |
| 0·008 | | | 0·07 | 0·11 |
| | 0·225 | 0·63 | | |
| 0·008 | | | 0·07 | 0·11 |
| | 0·233 | 0·70 | | |
| 0·010 | | | 0·14 | 0·07 |
| | 0·243 | 0·84 | | |
| 0·005 | | | 0·14 | 0·03 |
| | 0·248 | 0·98 | | |
| 0·016 | | | 0·14 | 0·11 |
| | 0·264 | 1·12 | | |
| 0·016 | | | 0·14 | 0·11 |
| | 0·280 | 1·26 | | |
| 0·020 | | | 0·14 | 0·14 |
| | 0·300 | 1·40 | | |
| 0·007 | | | 0·35 | 0·02 |
| | 0·307 | 1·75 | | |

Tabelle 8.

$2R = 2{\cdot}0$ cm; $K_4FeCy_6$ spec. Gew. 1·035 $= n$
$\Delta Z = 3$ Minuten $ZnSO_4$ spec. Gew. 1·025 $= n$   $t = 19^0$.

| $\Delta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta v}{\Delta\delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0·025 | 0·223 | | |
| 0·025 | | | 0·032 | 0·79 |
| | 0·050 | 0·255 | | |
| 0·028 | | | 0·031 | 0·87 |
| | 0·078 | 0·286 | | |
| 0·037 | | | 0·032 | 1·15 |
| | 0·115 | 0·318 | | |
| 0·035 | | | 0·064 | 0·54 |
| | 0·150 | 0·382 | | |
| 0·036 | | | 0·063 | 0·54 |
| | 0·186 | 0·445 | | |
| 0·029 | | | 0·064 | 0·45 |
| | 0·215 | 0·509 | | |
| 0·019 | | | 0·127 | 0·15 |
| | 0·234 | 0·636 | | |
| 0·016 | | | 0·160 | 0·10 |
| | 0·250 | 0·796 | | |
| 0·019 | | | 0·158 | 0·11 |
| | 0·269 | 0·954 | | |
| 0·024 | | | 0·636 | 0·04 |
| | 0·293 | 1·590 | | |
| 0·024 | | | 0·636 | 0·04 |
| | 0·327 | 2·226 | | |
| 0·036 | | | 0·954 | 0·04 |
| | 0·363 | 3·180 | | |
| 0·023 | | | 1·59 | 0·014 |
| | 0·386 | 4·770 | | |
| 0·049 | | | 1·59 | 0·031 |
| | 0·435 | 6·360 | | |

Tabelle 9.

$2R = 2{\cdot}0$ cm; $K_4FeCy_6 = n/2$[1]
$\varDelta Z = 2$ Minuten $ZnSO_4 = n/2$ $t = 19^\circ$.

| $\varDelta v$ | $v$ Volt | $\delta$ M.-A./qcm | $\varDelta \delta$ | $\frac{\varDelta v}{\varDelta \delta}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0·005 | 0·064 | | |
| 0·009 | | | 0·063 | 0·14 |
| | 0·016 | 0·127 | | |
| 0·017 | | | 0·065 | 0·27 |
| | 0·033 | 0·192 | | |
| 0·042 | | | 0·063 | 0·66 |
| | 0·075 | 0·255 | | |
| 0·045 | | | 0·063 | 0·71 |
| | 0·120 | 0·318 | | |
| 0·060 | | | 0·127 | 0·48 |
| | 0·180 | 0·445 | | |
| 0·027 | | | 0·064 | 0·42 |
| | 0·207 | 0·509 | | |
| 0·028 | | | 0·064 | 0·42 |
| | 0·235 | 0·575 | | |
| 0·007 | | | 0·063 | 0·11 |
| | 0·242 | 0·636 | | |
| 0·055 | | | 0·318 | 0·17 |
| | 0·297 | 0·954 | | |

Die ersten Differenzenquotienten $\frac{\varDelta v}{\varDelta \delta}$ nehmen mit steigender Stromdichte bis zu jenem Polarisationswerte ab und wachsen bei Überschreitung desselben an. Da die zweiten Differenzenquotienten $\frac{\varDelta^2 v}{\varDelta \delta^2}$ vor 0·22 Volt negativ, nachher aber positiv sind, so kehrt die Kurve in der Nähe dieses Wertes vor Überschreitung desselben der Stromdichtenaxe die konkave, nachher die konvexe Seite zu. Die Kurven für Ferrocyanzinkmembranen lassen einen Wendepunkt bei 0·24 Volt erkennen. Für die Ferrocyankupfermembranen zeigen die Tabellen ausserdem einen zweiten Wendepunkt der Polarisationskurven bei ca. 0·62 Volt an.

4. Zu einer bestimmten Stromdichte gehört ein um so höherer Wert der Polarisation, je grösser das Inkrement $\varDelta \delta$ und je höher der Wert der zu Beginn der Elektrolyse verwendeten Stromdichte ist.

5. Sowohl für Ferrocyanzink- wie für Ferrocyankupfermembranen fallen die Polarisationskurven für die verdünnten Membranogenlösungen aus den Tabellen 6 und 9 fast zusammen mit den Kurven der Tabellen 3, 4, 7 und 8.

## Änderungen an der Ferrocyankupfermembran während der Elektrolyse.

Bekanntlich kann das aus Lösungen abgeschiedene Ferrocyankupfer in zwei verschiedenen Modifikationen[2]) auftreten: als fast farblose Haut an der Grenze der Membranogenlösungen und als rotbrauner Nieder-

[1]) Die Konzentration $n/2$ wurde durch Verdünnen der Lösung vom Gehalte $n$ der vorigen Tabelle auf das doppelte Volum hergestellt.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 100 (1892).

schlag nach der Mischung derselben. Die farblose Haut ist wohl als eine übersättigte Lösung zu betrachten, in der es leicht zur Bildung des rotbraunen Ferrocyankupferniederschlages kommen kann. Bei schwachen primären Strömen bleibt die ursprünglich farblose Membran an der Anode bis zu einer Stunde, besonders bei niederen Temperaturen, unverändert bestehen; an der Kathode ist sie auch bei stärkeren Strömen beständig; es scheint dabei keinen Unterschied zu machen, ob die Membran frei zwischen den Membranogenlösungen schwebt oder in Pergamentpapier eingelagert ist. Sorgt man für eine genügend grosse Oberfläche, so können auch Ströme bis zu mehreren Milliampère durch die Anodenmembran geleitet werden, ohne dass sich dieselbe verändert oder messbare Polarisationen auftreten. So konnte ich durch ein System in welchem Kupfersulfatlösung aus einem Gefässe mit einer Ausflussöffnung von ca. 4 qmm kreisförmigen Querschnittes in die Ferrocyankaliumlösung langsam ausströmte, Ströme bis etwa 5 Milliampère hindurchleiten, ohne dass sich die schlauchförmige Membran färbte oder Polarisationen bis 0·005 Volt zeigten. Dauert die Elektrolyse mit schwachen Strömen einige Stunden, ohne dass sich die Membran ständig erneuern kann, wie im obigen Falle, so erfolgt eine Braunfärbung derselben, welcher auch Fällungen des rotbraunen Ferrocyankupfers in der Umgebung folgen. Überschreitet die verwendete Stromdichte den Wert von ca. $\frac{0{\cdot}2\,\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$, so treten ausser dem rotbraunen Ferrocyankupfer noch andere Produkte der Elektrolyse auf, denen sich bei längerer Einwirkung von Stromdichten über $\frac{0{\cdot}28\,\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$ die bekannte Ausscheidung metallischen Kupfers zugesellt[1]). Die folgende Tabelle giebt die nä-

[1]) An frei schwebenden Membranen habe ich keine Metallabscheidung beobachten können, obwohl Stromstärken bis zu 200 M.-A. verwendet wurden. Solche Anodenmembranen zeigen jedoch bei der Elektrolyse mit stärkeren Strömen keine unverrückbare Oberfläche, sondern wachsen in beide Membranogenlösungen hinein, indem die rotbraunen Häute zerreissen und immer neue Membranen vordrängen. Es ist zu erwähnen, dass sich hierbei an der Membran ein Gas zu entwickeln scheint; man sieht in stehenden Gefässen, von der Ferrocyankaliumlösung, aus der Membran, in die darüberstehende Kupfersulfatlösung perlenschnurartige Bildungen bis zur Oberfläche vordringen. Dieselben bestehen offenbar aus Gasblasen (Sauerstoff), welche von einer dünnen rotbraunen Membranhaut umgeben sind. Die Erklärung für das Ausbleiben der Metallabscheidung ist hier wohl darin zu suchen, dass einmal die Membranoberfläche bei der fortschreitenden Neubildung sehr gross wird, zweitens dürften aber auch die für den Stromdurchgang freistehenden Interstitien zwischen den Niederschlagspartikeln hier grösser sein, als bei eingebetteten Membranen.

Werden die Membranogenlösungen durch Zusatz von Gelatinelösung in eine

heren Daten. Zu jeder Elektrolyse wurden neue Papiermembranen und Lösungen verwendet; die elektromotorische Kraft des Primärstromes betrug 60 Volt.

| Dauer der einzelnen Elektrolysen in Stunden | Primäre Stromstärke M.-A. | Primäre Stromdichte M.-A./qcm | Ausscheidungsprodukte |
|---|---|---|---|
| 1·5 | 0·15 | 0·105 | rotbraunes $FeCy_6Cu_2$ |
| 2·0 | 0·20 | 0·140 | „ „ |
| 13·0 | 0·20 bis 0·25 | 0·140 bis 0·175 | „ „ |
| 4·0 | 0·25 | 0·175 | „ „ |
| 3·0 | 0·30 | 0·210 | dasselbe; Spuren Fericyanverbindungen |
| 3·0 | 0·35 | 0·245 | „ „ „ |
| 2·0 | 0·40 | 0·28 | Metall und dasselbe |
| 1·5 | 0·85 | 0·560 | Metall und dasselbe. |

Vergleicht man diese Resultate mit den Ergebnissen der Polarisationsmessungen, so sieht man, dass bei niederen Stromdichten, bei denen die Polarisation in längerer Zeit den Wert 0,22 Volt nicht überschreitet, wesentlich nur eine Ausscheidung von rotbraunem Ferrocyankupfer stattfindet. Überschreitet die Stromdichte den Wert $\frac{0 \cdot 2 \text{M.-A.}}{\text{qcm}}$, so treten mit Überschreitung des Polarisationswertes 0·22 Volt, auch andere Produkte der Elektrolyse auf; es erscheinen Ferrocyanionen, denen bei noch höheren Stromdichten die Ausscheidung metallischen Kupfers folgt. Es ist möglich, dass der bei ca. 0·62 Volt liegende Wendepunkt der Polarisationskurve den Eintritt der Kupferausscheidung bezeichnet.

Die Beobachtung zeigt, dass beim Ausbleiben stärkerer Fällung von

gallertartige Form gebracht, so scheidet der Strom an der Anodenmembran eines solchen Systems, wie es scheint, auch kein Kupfer ab. Die Kathodenmembran in diesen Systemen ist vorzüglich haltbar; die Anodenmembran wird durch den Strom zu einer lederartigen, graublauen Masse, von grossem elektrischen Widerstande, verwandelt. Dieselbe lässt sich nach längerer Elektrolyse in Gestalt einer zusammenhängenden Haut von den angrenzenden Schichten loslösen. Sie scheint eine Verbindung von Kupferoxyd und der veränderten Leimsubstanz darzustellen. Unterhalb einer bestimmten Stromdichte tritt diese Reaktion nicht ein oder erst in sehr langen Zeiträumen. Bei einem Durchmesser der Membran von 3·3 cm trat bei 2 M.-A. primärer Stromstärke die Reaktion in 50 Minuten nicht ein. Betrug die anfängliche Stromstärke, an derselben Membran, 45 M.-A, so trat die Bildung der Verbindung sehr bald ein und machte sich durch grosse Widerstandszunahme bemerkbar; der primäre Strom fiel dabei in 40 Minuten von 45 M.-A. auf 4 M.-A. Die Versuchstemperatur war 0°. Die Konzentration der Lösungen war nicht genau bestimmt, jedoch geben alle mässig konzentrierten Lösungen gleiche Erscheinungen.

rotbraunem Ferrocyankupfer, bei Stromdichten unterhalb $\frac{0{\cdot}2\text{ M.-A.}}{\text{qcm}}$, nur geringe Widerstandsänderungen im Stromkreise auftreten. Nach Überschreitung dieser Dichte beginnt die primäre Stromstärke durch wachsenden Widerstand an der Membran abzunehmen. Dabei zeigt sich jetzt auch das Innere der Papiermembran von rotbraunem Ferrocyankupfer durchsetzt. Die Membran besteht in diesem Zustande aus einer Anzahl enger Kanäle, die von dem rotbraunen Ferrocyankupfer gebildet sind, und durch welche die Membranogenlösungen kommunizieren.

Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse eines Systems aus Schwefelnatrium und Kupfersalzlösungen auf der Niederschlagsmembran von Schwefelkupfer ebenfalls eine Kupferausscheidung. Seit den Untersuchungen E. Becquerels[1]) weiss man, dass dieser Vorgang in kapillaren Räumen, durch welche Schwefelnatrium und Kupfernitratlösungen kommunizieren, auch ohne äussere Stromzuführung stattfindet. F. Braun[2]) wies nach, dass hierbei das Schwefelkupfer mit Schichten der beiden Lösungen und gewisser, durch ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten im kapillaren Spalte gebildeter Reaktionsprodukte ein in sich geschlossenes Element darstellt, und dass die metallische Leitfähigkeit des Schwefelkupfers erheblichen Wert besitzt. Es lag nahe, für das rotbraune Ferrocyankupfer ähnliche Verhältnisse anzunehmen.

Eine ähnliche kapillare Reaktion zwischen Ferrocyankalium und Kupfersulfatlösungen habe ich jedoch nicht beobachten können; auch scheint die metallische Leitfähigkeit des rotbraunen Ferrocyankupfers äusserst gering zu sein.

Durch die Untersuchungen F. Brauns[3]) ist jedoch eine Klasse von Erscheinungen bekannt geworden und vom genannten Forscher unter dem Namen der „Elektrostenolyse" zusammengefasst, welche eine Erklärung der Metallabscheidung in den kapillaren Räumen von eingebetteten Niederschlagsmembranen ergeben kann, falls die festen Niederschläge als Isolatoren anzusehen sind und die durch sie gebildeten Interstitien gewissen Bedingungen in Bezug auf ihre Querschnitte genügen.

An Ferrocyanzinkmembranen habe ich in den dazwischen grau gefärbten Niederschlägen auf der Anodenmembran nicht mit Sicherheit metallisches Zink finden können.

---

[1]) Fort. der Physik **23**, 130 (1867)
[2]) Wied. Ann, **44**, 501 (1891).
[3]) Wied. Ann. **42**, 451 (1891) und **44**, 473 (1891).

Ferrocyanquecksilbermembranen, in einem System aus Zinkelektroden in Zinknitrat in Verbindung mit Quecksilberoxydulnitrat und Ferrocyankaliumlösungen, ergeben bei mittleren Stromdichten Metallabscheidungen.

Wie erwähnt, hat man die Niederschlags- und semipermeablen Membranen in unzersetztem Zustande wohl als übersättigte Lösungen anzusehen. Dieselben zeigen eine rein elektrolytische Stromleitung.

Erst nachdem in den Membranen Fällungen eingetreten sind, können Erscheinungen, wie die Metallabscheidungen, auftreten, welche an metallische Leitung erinnern.

Nach den zitierten Untersuchungen F. Brauns ist dieser Vorgang wohl entweder als Wirkung erheblicher metallischer Leitung der festen Niederschlagspartikel oder, im Falle dieselben Isolatoren sind, als „Elektrostenolyse“ aufzufassen.

Herrn Professor Dr. G. Tammann erlaube ich mir, auch an dieser Stelle für die mir bei der Arbeit gewährte Hilfe zu danken.

Dorpat, März 1900.

---

# Über die Bestimmung der Dissociation von zusammengesetzten Lösungen von gegebener Konzentration und über das umgekehrte Problem.

Von

Prof. **J. G. Mac Gregor**[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

In einer früheren Abhandlung[2]) habe ich eine Methode beschrieben zur Bestimmung des Dissociationskoëffizienten von zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion in derselben verdünnten wässerigen Lösung. Die beschriebene Methode wurde am Studium zusammengesetzter Lösungen, welche durch Vermischen einfacher Lösungen von gegebener Konzentration hergestellt wurden, entwickelt und bedingt die Kenntnis ihrer Konzentrationen. Selbst wenn die zusammengesetzten Lösungen nicht auf diese Weise, sondern etwa durch Hinzufügen bekannter Mengen der Elektrolyte zu einer bekannten Menge Wasser bereitet worden sind, wollen wir immer die Vorstellung benutzen, dass sie durch Vermischen einfacher Lösungen gebildet wurden, und in dem gewöhnlichen Falle, in welchem die Lösungen so verdünnt sind, dass bei der Herstellung durch Mischung keine Volumänderung eintritt, können die Konzentrationen der einfachen Lösungen, durch deren Vermischung die betrachtete zusammengesetzte Lösung hergestellt werden könnte, leicht bestimmt werden. Eine einfache Veränderung der Methode macht dieselbe in solchen Fällen direkt verwendbar, und mit dieser Veränderung ist zur Anwendung der Methode sowohl eine geringere Zahl von Leitfähigkeitsdaten der einfachen Lösungen der fraglichen Elektrolyte notwendig, als auch sind damit weniger Fehlerquellen verbunden als mit der Anwendung der alten Form. Mit dieser Veränderung erweist sich die Methode

[1]) Aus den Transactions of the Nova Scotian Institute of Science **10**, 1898—99; eingesandt vom Verf. und übersetzt von W. Böttger.

[2]) Trans. of the Nova Scot. Inst. of Science **9**, 101 (1895—96), s. auch Phil. Mag. (5) **41**, 276 (1896) und Trans. Roy. Soc. Can. (2) 2. sec. **3**, 65 (1896—97.) Ref., Diese Zeitschr. **23**, 374.

auch umgekehrt leicht verwendbar zur Bestimmung der Konzentration, bei welcher derartige zusammengesetzte Lösungen irgend einen gegebenen möglichen Dissociationsgrad erlangen.

In dieser Abhandlung beabsichtige ich, diese veränderte Form der Methode zu beschreiben und anzugeben, wie dieselbe zur Bestimmung der Konzentration bei gegebenen Dissociationsverhältnissen zu verwenden ist. Ich benutze die Gelegenheit auch zum Vergleich der Methode mit zwei anderen, welche in neuerer Zeit zur Bestimmung der Dissociationskoëffizienten für Lösungen vom gleichen Grade der Zusammengesetztheit angewendet worden sind.

## Bestimmung der Dissociation bei gegebener Konzentration.

In den oben angegebenen Abhandlungen wurde gezeigt, dass, wenn die Annahmen gemacht werden können, dass die beiden Elektrolyte in einer zusammengesetzten Lösung besondere Teile oder Gebiete der Lösung bilden, dass das Gesetz des beweglichen Gleichgewichts sowohl auf diese einzelnen Systeme wie auf das Gesamtvolum der Lösung anwendbar ist, und dass die Konzentration der Ionen jedes Elektrolyts in seinem Partialvolum bei gegebener Temperatur nur von der Verdünnung in dem System, und zwar in der gleichen Weise wie im Falle einer einfachen Lösung desselben Elektrolyts abhängig ist, dass dann die Beziehungen zwischen den Dissociationskoëffizienten, den Beträgen der betreffenden Elektrolyte und den Verdünnungen, welche für dieselben in den angenommenen Abteilungen vorausgesetzt werden müssen, durch vier Gleichungen ausgedrückt werden können. Wenn wir die Elektrolyte mit 1 und 2 bezeichnen, die Konzentrationen (in g-Äquivalenten im Liter) der Lösung in Bezug auf jene mit $N_1$ und $N_2$, resp. ihre Dissociationskoëffizienten mit $\alpha_1$ und $\alpha_2$ und ihre Partialverdünnungen (in Litern für das g-Äquivalent) mit $V_1$ und $V_2$ resp., so bekommen diese Gleichungen die Form:

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2} \tag{1}$$

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1 \tag{2}$$

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = f_1 (V_1) \tag{3}$$

$$\frac{\alpha_2}{V_2} = f_2 (V_2). \tag{4}$$

Die Funktionen $f_1$ und $f_2$ sind bestimmbar mit Hilfe einer hinreichenden Zahl von Beobachtungen der Leitfähigkeit einfacher Lösungen von 1 und 2 respektive.

Die erste Gleichung ergiebt sich aus dem Gesetz des beweglichen Gleichgewichts. Dieselbe kann in der folgenden Weise ausgedrückt werden: Die bezüglichen Ionenkonzentrationen der beiden Elektrolyte, d. i. die Zahl der freien Grammionen in der Volumeinheit der respektiven Partialvolume sind gleich. Die zweite besagt, dass das Volum der Lösung gleich der Summe der Partialvolume der respektiven Elektrolyte ist. Die dritte und vierte Gleichung geben an, dass die Ionenkonzentrationen in den Einzelsystemen Funktionen der resp. Verdünnungen sind

Da $f_1$ und $f_2$ sehr komplizierte Funktionen sind, könnten diese Gleichungen nicht gelöst werden, selbst wenn die Funktionen bekannt wären. Sie können jedoch auf graphischem Wege gelöst werden, ohne die eigentliche Natur der Funktion zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke finden wir zunächst aus Leitfähigkeitsbeobachtungen an den einzelnen Lösungen von 1 und 2 respektive entsprechende Werte der Verdünnung und Ionenkonzentrationen für eine hinreichende Zahl von Lösungen jedes Elektrolyts und zeichnen Verdünnungs-Ionenkonzentrationenkurven, d. s. Kurven mit Verdünnungen als Ordinaten und Ionenkonzentrationen als Abscissen. Zur Erlangung genauer Werte der Ionisationskoëffizienten für die zusammengesetzten Lösungen müssen diese Kurven sorgfältig gezeichnet werden. Dieselben haben, sehr grob ausgedrückt, die Gestalt von rechtwinkligen Hyperbeln und daher bei grossen Verdünnungen und grossen Konzentrationen nur eine schwache Krümmung, während sie bei mässiger Verdünnung sehr stark gekrümmt sind. Beim Arbeiten mit Lösungen von mässiger Verdünnung ist daher zur genauen Zeichnung der Kurven eine beträchtliche Anzahl von entsprechenden Werten der Verdünnung und Ionenkonzentration notwendig. Sind nur wenige brauchbar, so ist es zweckmässig, zunächst eine Konzentrations-Ionenkonzentrationskurve zu zeichnen, d. i. eine solche mit Konzentrationen der Lösungen als Ordinaten und Ionenkonzentrationen als Abscissen. Da die Verdünnungs-Ionenkonzentrationskurven rechtwinkeligen Hyperbeln etwas ähnlich sind, so haben die Konzentrations-Ionenkonzentrationskurven eine verhältnismässig geringe Krümmung und eignen sich wohl zur Interpolation. Entsprechende Werte von Konzentration und Ionenkonzentration von diesen Kurven können nach Umrechnung der Konzentrationen in Verdünnungen dazu benutzt werden, um die wenigen zur Verfügung stehenden Beobachtungen zu ergänzen. In einigen Fällen kann auch Kohlrauschs[1]) Beobachtung verwertet werden, nach welcher die aus den äquivalenten Leitfähigkeiten und den linearen Konzentrationen (d. s. die Kubikwurzeln aus den Konzen-

[1]) Wied. Ann. **26**, 201 (1885).

trationen) gezeichnete Kurven für einwertige Salze durch ein beträchtliches Bereich praktisch geradlinig sind.

Nachdem die Verdünnungs-Ionenkonzentrationskurven für die einfachen Lösungen (Kurve $A$ für Elektrolyt 1 und $B$ für 2 in der unteren Zeichnung) ermittelt sind, besteht das Problem darin, zwei Punkte zu finden, einen auf jeder Kurve, mit der gleichen Abscisse nach Gleichung (1) und mit Ordinaten, welche der Bedingung der Gleichung (2) entsprechen. Dies kann natürlich durch Aufsuchen geschehen, aber genauer und gewöhnlich rascher durch die einen oder die anderen graphischen Operationen.

1. Man zeichnet eine neue Kurve $C$ (Fig. 1) mit denselben Abscissen wie $A$ und $B$, aber mit Ordinaten, welche den Summen von $N_1$ mal den Ordinaten von $A$ und $N_2$ mal den Ordinaten von $B$ gleich sind. Dann zieht man die gerade Linie $FG$ parallel zur Axe der Ionen-

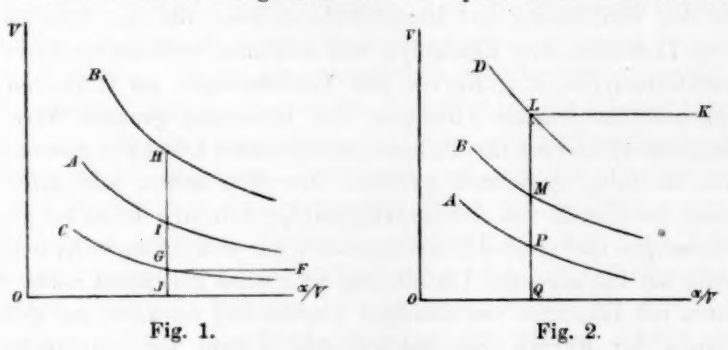



Fig. 1. Fig. 2.

konzentrationen und in einem der Einheit entsprechenden Abstande (ich nehme der Einfachheit wegen an, dass die Verdünnungen und Ionenkonzentrationen nach der Längeneinheit bemessen sind). $FG$ schneidet $C$ in $G$, durch $G$ zieht man die gerade Linie $GJ$ parallel zur Axe der Verdünnungen, welche $A$ und $B$ in $J$ und $H$ resp. schneidet. $J$ und $H$ sind die gesuchten Punkte, denn sie haben dieselbe Abscisse $OJ$, und ihre Ordinaten $IJ$ und $HJ$ genügen der Bedingung, dass:

$$N_1 \cdot IJ + N_2 \; HJ = GJ = 1$$

ist. Dann ist: $\alpha_1 = OJ \cdot IJ$ und $\alpha_2 = OJ \cdot HJ$.

2. Da Gleichung 2 geschrieben werden kann:

$$V_1 + \frac{N_2}{N_1} V_2 = \frac{1}{N_1},$$

kann man in der folgenden Weise verfahren: Man zeichnet eine neue Kurve $D$ (Fig. 2) mit derselben Abscisse wie $A$ und $B$, aber mit Ordinaten, welche den Summen der Ordinaten von $N$ und der $N_2/N_1$ fachen

Ordinaten von $B$ gleich sind. Dann zieht man $KL$ parallel zur Ionenkonzentrationenaxe in einem Abstande $1/N_1$ von derselben. Der Schnittpunkt mit $D$ ist $L$. $LQ$ wird parallel zur Verdünnungsaxe gezogen und schneidet $A$ und $B$ in $P$ und $M$ respektive. $P$ und $M$ sind die verlangten Punkte; denn sie haben dieselbe Abscisse, und ihre Ordinaten $PQ$ und $MQh$ haben solche Werte, dass:

$$PQ + \frac{N_2}{N_1} MQ = LQ = \frac{1}{N_1}.$$

Es ist dann: $\alpha_1 = OQ \cdot PQ$ und $\alpha_2 = OQ . MQ$.

3. Man zeichnet eine neue Kurve $E$ (Fig. 3) mit denselben Abscissen wie $A$ und $B$, aber mit den $N_2/N_1$fachen Ordinaten von $B$. $RS$ wird parallel zur Axe der Ionenkonzentrationen in einem Abstande $1/(2\,N_1)$ gezogen. Dann sucht man die parallel zur Verdünnungsaxe verlaufende Linie $TY$, durch welche der durch die Kurven $A$ und $E$ begrenzte Teil $TX$ in zwei gleiche Teile geteilt wird. $W$ ist der Punkt der Halbierung. Der Schnittpunkt von $TY$ und $B$ sei $U$. $X$ und $U$ sind die gesuchten Punkte, welche die gleiche Abscisse $OY$ haben, und für deren Ordinaten $XY$ und $UY$ die Beziehung besteht, dass:

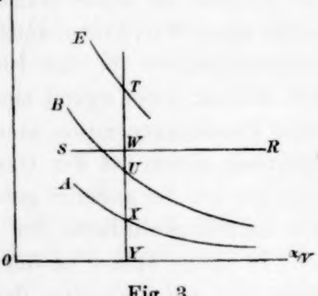


Fig. 3.

$$XY + \frac{N_2}{N_1} UY = 2\,WY = \frac{1}{N_1}.$$

Dann ist: $\alpha_1 = OY \cdot XY$, und $\alpha_2 = OY \cdot UY$.

Die zweite und dritte dieser Methoden benötigen weniger Arithmetik und geben weniger Anlass zu Irrtum als die erste. Die zweite Methode erfordert nicht das Verfahren des Probierens, welches bei der dritten Methode nötig ist. Die zweite ist daher die günstigste Methode. Die beschränkte Grösse des Koordinatenpapiers verleiht aber dem dritten Verfahren einen praktischen Vorteil.

Natürlich brauchen nur solche Teile der Kurven $A$, $B$, $C$, $D$, $E$ gezogen zu werden, welche nach einem Versuch für den vorliegenden Zweck nötig sind.

## Bestimmungen der Konzentration bei gegebener Dissociation.

Die Bestimmung der Konzentration, welche eine zusammengesetzte Lösung für die Erreichung eines bestimmten Dissociationsgrades haben

muss, ist insofern von Wichtigkeit, als dieselbe die Ausführung einer auf der elektrolytischen Dissociationstheorie basierenden Untersuchung erleichtert.

Für die Bestimmung der Konzentration, welche die Lösungen mit Bezug auf die beiden Elektrolyte haben müssen, ist die Kenntnis der in Frage stehenden Koëffizienten $\alpha_1$ und $\alpha_2$ nicht hinreichend, weil dieselben nicht unabhängig sind. Für einen gegebenen Wert von $\alpha_1$ hat die Ionenkonzentration im Gebiet des Elektrolyts 1 einen bestimmten Wert, welcher gefunden werden kann durch Zeichnung einer Kurve für einfache Lösungen von 1 mit Ionisationskoëffizienten als Ordinaten und Ionenkonzentrationen als Abscissen. Die Ionenkonzentration im Gebiet des Elektrolyts 2 muss nach Gleichung 1 gleich derjenigen des Elektrolyts 1 sein; da dieselbe auf diese Weise bestimmt ist, kann der Dissociationsgrad $\alpha_2$ nur einen Wert haben, welcher mit Hilfe einer Dissociationsgradionenkonzentrationskurve für den Elektrolyten 2 gefunden werden kann. Somit können, wenn irgend eine von den Grössen $\alpha_1$, $\alpha_2$ und die gewöhnliche Ionenkonzentration in den einzelnen Gebieten der Lösung, welche natürlich gleich ist der Gesamtionenkonzentration der ganzen Lösung, gegeben ist, die anderen gefunden werden, wenn eine hinreichende Zahl von Leitfähigkeitsdaten der einfachen Lösungen bekannt ist.

In vielen Fällen ist der Dissociationszustand vollkommen bestimmt, wenn nur das Verhältnis der Dissociationskoëffizienten gegeben ist.

Denn da:

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2},$$

haben wir:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{V_1}{V_2},$$

und die Verdünnungs-Ionenkonzentrationskurven sind häufig von der Beschaffenheit, dass ein gegebener Wert von $\frac{V_1}{V_2}$ bestimmten Werten von $V_1$ und $V_2$ entspricht, welche aus den Kurven abgelesen werden können.

Einige Daten ausser über den Dissociationszustand sind daher nötig, wenn die Konzentration der Lösung vollkommen bestimmt werden soll. Es kann das die Konzentration in Bezug auf einen der Elektrolyte oder das Verhältnis der Konzentration beider, oder die Gesamtkonzentration oder irgend eine derartige Funktion (die Leitfähigkeit zum Beispiel) der Konzentrationen der beiden Stoffe sein. Wenn der Dissociationszustand nicht vollkommen gegeben ist, ist eine vervollständigende Bestimmung natürlich erforderlich.

1. Gegeben sei der fragliche Dissociationszustand und die Konzentration des einen Elektrolyts; gesucht wird die Konzentration in Bezug auf den anderen Elektrolyten. — Sind *A* und *B* der Fig. 3 die

Verdünnungs-Ionenkonzentrationskurven, so ist $OY$ und ebenso $N_1$ gegeben, und wir haben nun $\frac{N_2}{N_1}$ zu suchen, um $N_2$ zu bestimmen. Von $Y$ zieht man parallel zur Verdünnungaxe $YT$, welche $A$ und $B$ in $X$, resp. $U$ schneidet. Die Linie $RS$ wird parallel zur Ionenkonzentrationsaxe und in einem Abstande von $\frac{1}{(2N_1)}$ gezogen. $RS$ schneidet $YT$ in $W$. Dann trägt man $WT$ gleich $XW$ ab. Es ist dann $\frac{TY}{UY}$ gleich dem Werte $\frac{N_2}{N_1}$. (Die Kurve $E$ ist natürlich nicht nötig.)

2. Gegeben sei der in Betracht kommende Dissociationszustand und das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Elektrolyte: zu ermitteln seien die Konzentrationen. — Wie im vorhergehenden Falle ist $OY$ (Fig. 3) gegeben. Von $Y$ zieht man $YT$ parallel zur Verdünnungsaxe und macht dieselbe so lang, dass $TY/UY$ gleich dem gegebenen Verhältnis der Konzentrationen $N_2/N_1$ ist. Durch $W$ wird $XT$ in zwei gleiche Teile zerlegt. Dann ist:

$$WY = \frac{1}{2N_1}, \text{ und } N_1 = \frac{1}{2WY}.$$

$N_2$ kann daher auch gefunden werden.

3. Gegeben sei der betreffende Dissociationszustand und die Gesamtkonzentration $(N_1 + N_2)$ oder der Unterschied der Konzentrationen $(N_1 - N_2)$: zu suchen seien $N_1$ und $N_2$. — Ist der Dissociationszustand gegeben, so sind nicht nur $\alpha_1$ und $\alpha_2$ bekannt, sondern auch die Gesamtionenkonzentration, $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$, welche gleich der Ionenkonzentration der beiden Elektrolyte in den Einzelgebieten ist.

4. Gegeben sei der Dissociationszustand einer Lösung, welche eine gegebene Leitfähigkeit haben soll: gesucht werden die Konzentrationen $N_1$ und $N_2$. — Wie im Falle 3 sind $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$ bekannt. Die Leitfähigkeit wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2},$$

worin die $\mu_\infty$ die bekannten Leitfähigkeiten der einfachen Lösungen von 1 und 2 bei unendlicher Verdünnung sind. $N_1$ und $N_2$ können somit bestimmt werden.

## Andere Bestimmungsmethoden der Dissociation zusammengesetzter Lösungen.

1. Schrader[1]) hat versucht, die Dissociationskoëffizienten für Lösungen von zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion durch eine

[1]) Zur Elektrolyse von Gemischen. Inaug.-Diss., Berlin 1897, s. auch Zeitschr f. Elektrochemie **3**, 498; ref. diese Zeitschr. **23**, 363 (1897).

Kombinierung der Beobachtungen der Leitfähigkeit und der Elektrolyse zu bestimmen. Der Ausdruck der Dissociationstheorie für die Leitfähigkeit einer solchen Lösung kann in die Form gebracht werden:

$$k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1}\left(1 \times \frac{\alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2}}{\alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1}}\right) = \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2}\left(1 \times \frac{\alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1}}{\alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2}}\right).$$

Da $\alpha_1 N_1$ und $\alpha_2 N_2$ die Anzahl der Grammäquivalente dissociierter Molekeln von 1 und 2, resp. in der Einheit des Volums der Lösung bedeuten, und da $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ die resp. äquivalenten Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung der einfachen Lösungen 1 und 2 in hinreichend verdünnten — sowohl einfachen wie zusammengesetzten — Lösungen gleich der Geschwindigkeit beider Ionen in Bezug auf die anderen von 1 und 2 resp., gesetzt werden können, so kann die Grösse $\alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2} / \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1}$ als das Verhältnis der Anzahl Grammionen von 2 und 1 betrachtet werden, welche sich an der betreffenden Elektrode während der Elektrolyse primär entladen. Dieses Verhältnis bestimmte Schrader durch elektrolytische Beobachtungen. Nennen wir dasselbe $x$, so haben wir:

$$\alpha_1 = \frac{k}{N_1 \mu_{\infty 1}\,(1 + x)},$$

$$\alpha_2 = \frac{kx}{N_2 \mu_{\infty 2}\,(1 + x)}.$$

Die auf diese Weise erhaltenen Ionisationskoëffizienten sind nicht nur mit dem mit der Messung der Leitfähigkeit verbundenen Fehler, sondern mit dem erheblicheren, welcher mit elektrolytischen Bestimmungen verbunden ist, behaftet. Es kann daher nicht erwartet werden, dass dieselben einen hohen Genauigkeitsgrad besitzen.

Während Schrader die Ionisationskoëffizienten für Lösungen von Kaliumchlorid und -jodid, sowie von Schwefelsäure und Kupfersulfat bestimmte und gewisse Schlüsse aus den relativen Grössen in jedem Falle zog, machte er keinen Versuch, die erhaltenen Werte zu prüfen. Sie können natürlich nicht zur Berechnung der Leitfähigkeit der Lösungen oder der Ergebnisse ihrer Elektrolyse herangezogen werden; denn diese sind als Daten zu ihrer Bestimmung benutzt worden. Aber dieselben können durch Vergleich mit den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Werten geprüft werden. Denn die nach dieser Methode erhaltenen Werte haben die Probe in allen untersuchten Fällen bestanden bei der Anwendung zur Berechnung der Leitfähigkeit[1]), der Ergebnisse

[1]) Mac Gregor, Trans. N. S. Inst. Science **9**, 101 (1895—96) ref. diese Zeitschr. **21**, 166; Mc. Intosh, ibid. **9**, 120 (1895—96) ref. diese Zeitschr. **21**,

der Elektrolyse[1]), der Gefrierpunktserniedrigung[2]), des spezifischen Gewichts und anderer physikalischer Konstanten[3]) zusammengesetzter Lösungen bis auf den Fall von Schraders Lösungen, welche Kupfersulfat und Schwefelsäure enthielten, wobei jedoch kaum Zweifel bestehen, dass sich das saure Sulfat gebildet hat. Im Falle von Schraders Lösungen von Kaliumjodid und -chlorid ergiebt sich Übereinstimmung zwischen seinen Beobachtungen der Leitfähigkeit und der Elektrolyse und der Rechnung, obgleich dieselben nicht hinreichend genau sind, um die Methode zu stützen. Wir können somit Schraders elektrolytisch bestimmten Dissociationskoëffizienten genau prüfen durch Vergleich mit den nach der obigen Methode erhaltenen.

Ich habe demgemäss die Koëffizienten für die vier von ihm untersuchten Lösungen bestimmt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierbei habe ich Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen der einfachen Lösungen und für die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung nicht Kohlrauschs neueste Bestimmungen, sondern die von Schrader benutzten zu Grunde gelegt. Da Schrader keine Angaben über die Temperatur macht, bei welcher er seine Beobachtungen gemacht hat, soll angenommen werden, dass er bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur gearbeitet hat, welche nicht weit von Kohlrauschs Temperatur 18° abweicht.

| Konzentration (Grammäquivalente im Liter) mit Bezug auf | | Dissociationskoëffizienten | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | von Schrader | | von mir | | Unterschiede in % | |
| *KJ* | *KCl* | *KJ* | *KCl* | *KJ* | *KCl* | *KJ* | *KCl* |
| 0·02595 | 0·02571 | 0·857 | 0·868 | 0·915 | 0·897 | — 6·3 | — 3·2 |
| 0·03442 | 0·04748 | 0·866 | 0·892 | 0·886 | 0·866 | — 2·3 | + 3·0 |
| 0·03074 | 0·06176 | 0·861 | 0·857 | 0·879 | 0·860 | — 2·0 | — 0·3 |
| 0·01992 | 0·03720 | 0·814 | 0·901 | 0·007 | 0·890 | — 9·7 | + 1·2 |

Es ergiebt sich hieraus, dass Schraders Koëffizienten sich von den meinigen um erhebliche Beträge, bis zu 10%, unterscheiden, und zwar, dass sie in den meisten Fällen kleiner, in einigen grösser sind. Ebenso ist hervorzuheben, dass, während meine Koëffizienten in allen

168; Archibald, ibid. **9**, 291 u. 307 (1897—98), ref. diese Zeitschr. **28**, 179; und Trans. Roy. Soc. Can. (2) 3, sec. 3, 69 (1897—98), ref. diese Zeitschr. **23**, 374; Mc. Kay, Trans. N. S. Inst. Sc. **9**, 321 u. 348 (1897—98); Barnes, ibid. **10**, 49 (1898—99).

[1]) Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Can. (2) **4**, sec. 3, 117 (1898—99).

[2]) Archibald, Trans. N. S. Inst. Sc. **10**, 33 (1898—99).

[3]) Mac Gregor, ibid. **9**, 219 (1896—97); Archibald, ibid. **9**, 335 (1897—98), ref. diese Zeitschr. **29**, 352; Barnes, loc. cit.

Fällen für das Jodid grösser als für das Chlorid sind, bei Schraders Versuchen in drei Fällen von vier die Koëffizienten grösser sind als die Koëffizienten vom Jodid.

2. Kay[1]) hat in neuerer Zeit eine Annäherungsmethode benutzt, welche sich auf eine früher von Arrhenius benutzte gründet. Als erste Annäherung wird die Annahme gemacht, dass die Dissociationskoëffizienten der beiden Elektrolyte in einer zusammengesetzten Lösung dieselben sein werden, wie in einfachen Lösungen von einer Konzentration, welche gleich der Gesamtkonzentration der zusammengesetzten Lösung ist. Die Gesamtkonzentration der Ionen der zusammengesetzten Lösung (welche gleich den Konzentrationen der resp. Elektrolyte in den Einzelsystemen ist) wurde dann berechnet und ergab eine erste Annäherung an den Wert der Ionenkonzentration in den Einzelgebieten. Aus Kurven, welche die Dissociationskoëffizienten der einfachen Lösung zu Ordinaten und die Ionenkonzentrationen derselben Lösungen zu Abscissen hatten, wurden die Werte der Dissociationskoëffizienten, welche der ersten Annäherung an die Ionenkonzentrationen in den Einzelgebieten entsprachen, abgelesen und bildeten die zweiten Annäherungen an die gesuchten Dissociationskoëffizienten. Die Berechnung des zweiten Näherungswertes der Gesamtionenkonzentration und einer Wiederholung des obigen Verfahrens ergab einen dritten Näherungswert der Dissociationskoëffizienten. Beim Arbeiten mit Lösungen von Schwefelsäure und einem neutralen Sulfat fand er, dass im allgemeinen die zweite Schätzung so nahe der ersten entsprach, dass eine dritte unnötig war, und er hat gefunden, dass anscheinend die dritte in keinem Falle erheblich von der zweiten abwich.

Da in dem Falle, wo es sich um Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion handelt, die Veränderung der Dissociation mit der Verdünnung im allgemeinen nicht sehr verschieden ist, ist zu erwarten, dass diese Methode sehr angenäherte Resultate giebt. Zum Zwecke einer Probe habe ich einige Bestimmungen für Lösungen mit Zink- und Kaliumsulfat unter Benutzung der Kohlrauschschen Leitfähigkeitsdaten gemacht. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle mitgeteilt, in welcher Zinksulfat mit 1, Kaliumsulfat mit 2, die Konzentration in Grammäquivalenten im Liter mit $N$ und der Dissociationsgrad mit $\alpha$ bezeichnet ist.

Die folgende Tabelle ergiebt, dass für die in Frage stehenden Lösungen die Anwendung von Kays Methode fast zu denselben Ergeb-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 502 (1898—99).

| $N_1$ | $N_2$ | Nach der Methode von Kay: 1. Annäherung | | 2. Annäherung | | 3. Annäherung | | 4. Annäherung | | Nach der Methode von mir | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ |
| 0·01 | 0·03 | 0·509 | 0·799 | 0·469 | 0·807 | 0·470 | 0·808 | — | — | 0·469 | 0·807 |
| 0·01 | 0·04 | 0·457 | 0·759 | 0·407 | 0·766 | 0·408 | 0·767 | — | — | 0·404 | 0·777 |
| 0·002 | 0·2 | 0·342 | 0·658 | 0·281 | 0·658 | 0·282 | 0·658 | — | — | 0·280 | 0·659 |
| 0·2 | 0·002 | 0·342 | 0·658 | 0·341 | 0·712 | 0·341 | 0·712 | — | — | 0·341 | 0·712 |
| 0·4 | 0·1 | 0·276 | 0·583 | 0·259 | 0·636 | 0·260 | 0·637 | 0·260 | 0·636 | 0·256 | 0·639 |

nissen führt wie die Methode von mir, indem die Unterschiede in keinem Falle grösser als etwas mehr als 1 % und in den meisten Fällen ein kleiner Bruchteil eines Prozents sind. Es ist beachtenswert, dass in den Fällen, in welchen ein Unterschied besteht, die zweiten Näherungswerte der Methode von Kay im allgemeinen weniger von den meinigen verschieden sind, als die durch die höhere Annäherung erhaltenen.

Wenn Kays Methode einen erheblich geringeren Arbeitsaufwand erforderte als die meinige, würde es die Mühe lohnen, einen umfangreicheren Vergleich anzustellen, um ihre allgemeine Zuverlässigkeit zu prüfen. Aber die Verminderung der Arbeit ist nach einiger Übung mit meiner Methode so klein, dass ein derartiger Vergleich wohl unnötig ist. In allen Fällen, in welchen entweder die verfügbaren Daten für die Bestimmung genauer Werte von Ionisationskoëffizienten nicht ausreichen, oder in welchen nur angenäherte Werte gewünscht werden, können hinreichend genaue Werte mit etwas weniger Mühe durch die Anwendung von Kays Methode erhalten werden. In Fällen aber, in welchen genaue Werte verlangt werden und die dazu nötigen Zahlen hinreichend exakt sind, ist die genaue Methode, trotz der etwas grösseren Arbeit, die damit verbunden ist, vorzuziehen.

# Die spezifische Wärme der Weizenstärke als Funktion ihres Wassergehalts und der Temperatur.

Von

**H. Rodewald** und **A. Kattein.**

In den Untersuchungen über die Quellung der Stärke [1]) ist eine Methode beschrieben, nach der sich die spezifische Wärme der Stärke bei verschiedenem Wassergehalt und bei verschiedenen Temperaturen bestimmen lässt. Von dieser Methode hat Volbehr [2]) später Gebrauch gemacht zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Holzfaser als Funktion des Wassergehalts und der Temperatur, wobei als Resultat sich eine proportionale Änderung der spezifischen Wärme mit dem Wassergehalt und der Temperatur ergeben hat. Bei der Stärke wurden seinerzeit nur die extremsten Punkte in Bezug auf Wassergehalt bestimmt, und in Beziehung auf die Temperatur ebenfalls proportionale Änderung nachgewiesen. Es schien uns eine erweiterte Experimentaluntersuchung in der erwähnten Richtung wünschenswert.

Die Stärke wurde in Röhren von Jenaer Glas, dessen spez. Wärme Rodewald früher in der erwähnten Arbeit bestimmt hatte, eingeschlossen. Volumen der Röhren und Stärke der Glaswand war so gewählt, dass nach dem Füllen und Zuschmelzen die Röhre eben in Wasser untersank.

Den Ausgangspunkt der Wasserbestimmungen stellte eine lufttrockene Stärke dar, deren Wassergehalt durch 22tägiges Austrocknen im Vakuumexsikkator über einer Schwefelsäure von 97·7 % $H_2SO_4$ festgestellt wurde. 100 Teile dieser lufttrockenen Stärke enthielten 15·63 Teile Wasser, auf 100 Teile der Trockensubstanz kamen also 18·52 Teile Wasser.

Mit dieser Stärke wurde eine der erwähnten Röhren aus Jenaer Glas gefüllt und durch Abziehen der zweckmässig vorgerichteten Röhre die Stärke eingeschlossen. Durch Wägen des abgezogenen Stückes liess sich konstatieren, dass Wasserverlust nicht stattgefunden hatte. Die übrigen Röhren wurden ebenfalls mit Stärke gefüllt, genau gewogen und der Wassergehalt durch Austrocknen in trockener Luft, bezw. durch An-

[1]) H. Rodewald, Quellung der Stärke. Kiel-Leipzig 1896.

[2]) Unters. über die Quellung der Holzfaser. Kiel 1896, Inaugural-Dissertation.

feuchten in dampfgesättigter Luft verändert. Aus der Gewichtsveränderung konnte dann der Wassergehalt der eingeschlossenen Stärke genau ermittelt werden.

Bei der Bestimmung Nr. 3 war eine andere lufttrockene Stärke verwandt, deren Wassergehalt direkt zu 15·79 Teilen auf 100 Teile Trockensubstanz ermittelt war. Ausserdem war bei dieser Nummer dünneres Glas zum Einschliessen und Quecksilber zum Beschweren angewandt worden.

Die nachstehende Tabelle giebt den Wassergehalt bezogen auf 100 Teile Trockensubstanz und die absoluten Mengen der angewandten Substanzen.

| Nr. der Bestimmung | Wassergehalt der angewandten Stärke auf 100 Teile Trockensubstanz | Absolute Gewichte in Grammen der Substanzen | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Wasser *w* | Stärke *st* | Glas *g* | Quecksilber *Hg* |
| 1 | 0 | 0 | 11·5075 | 8·7253 | 0 |
| 2 | 9·38 | 0·8395 | 8·9477 | 9·4433 | 0 |
| 3 | 15·79 | 2·8992 | 18·3714 | 11·4310 | 5·5600 |
| 4 | 18·52 | 1·7263 | 9·3182 | 9·7000 | 0 |
| 5 | 29·26 | 2·4415 | 8·3412 | 9·4638 | 0 |
| 6 | 33·66 | 3·1808 | 9·4480 | 9·6075 | 0 |

Der Wassergehalt der untersuchten Proben variierte also zwischen 0 und 33·66 %. Bei jeder dieser Proben wurde nun die spezifische Wärme zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen bestimmt.

Da mit der Verkleisterung der Stärke eine Änderung der spezifischen Wärme verbunden ist[1]), so glaubten wir bei den Proben mit hohem Wassergehalt die obere Temperaturgrenze nicht über 60° steigern zu dürfen. Bei dieser Temperatur trat auch bei der Probe mit 33·36 % Wasser, das etwas mehr als den Grenzwert darstellt, den die Stärke bei 0° aufzunehmen vermag, eine irgendwie sichtbare Verkleisterung nicht ein. Die untere Temperaturgrenze war durch das Eiskalorimeter gegeben. Es wurde in derselben Weise gearbeitet, wie Rodewald das früher beschrieben hat, und von jeder der sechs Proben wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, um genaue Mittelwerte und Anhaltspunkte für die Beobachtungsfehler zu erhalten.

Die folgende Tabelle giebt die Bestimmungen wieder. Die oberen Temperaturgrenzen wurden durch genaue Thermostaten oder durch Wasserdampf erzielt. Um sicher zu sein, dass vor dem Einbringen in das Kalorimeter die Proben die Temperatur des Thermostaten angenommen hatten, wurde das Anwärmen auf 5—6 Stunden ausgedehnt.

---

[1]) Rodewald, a. a. O. S. 40.

## Resultate.

| Nr. der angewandten Substanzen. | Bezeichnung der einzelnen Messung. | Temperatur des Thermostaten. | Dauer der Abkühlung. Stunden | Vom Kalorimeter eingesaugte Menge *Hg*, korrigiert. | Resultat X | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | *a* | 19·80 | 2 | 1·4738 | 0·2836 | 0·2818 ± 0·0024 |
| | *b* | 19·80 | 2 | 1·4570 | 0·2788 | |
| | *c* | 19·70 | 1 | 1·4757 | 0·2863 | |
| | *d* | 19·80 | 1 | 1·4560 | 0·2785 | |
| | *e* | 99·57 | 2 | 8·4495 | 0·3307 | 0·3304 ± 0·0003 |
| | *f* | 99·43 | 2 | 8·4275 | 0·3301 | |
| 2 | *a* | 19·80 | 2 | 1·5170 | 0·2723 | 0·2746 ± 0·0012 |
| | *b* | 19·80 | 2 | 1·5305 | 0·2775 | |
| | *c* | 19·80 | 2 | 1·5155 | 0·2720 | |
| | *d* | 19·80 | 1 | 1·5310 | 0·2775 | |
| | *e* | 19·80 | 1 | 1·5210 | 0·2737 | |
| | *f* | 99·58 | 2 | 8·8283 | 0·3435 | 0·3419 ± 0·0019 |
| | *g* | 99·48 | 2 | 8·7465 | 0·3381 | |
| | *h* | 99·93 | 2 | 8·8675 | 0·3441 | |
| 3 | *a* | 19·85 | $1^1/_2$ | 3·1570 | 0·2819 | 0·2814 ± 0·0006 |
| | *b* | 19·85 | $1^1/_2$ | 3·1512 | 0·2808 | |
| | *c* | 60·60 | $1^1/_2$ | 10·4607 | 0·3248 | 0·3248 |
| 4 | *a* | 19·80 | 1 | 1·8787 | 0·2885 | 0·2822 ± 0·0025 |
| | *b* | 19·80 | 2 | 1·8630 | 0·2828 | |
| | *c* | 19·75 | 1 | 1·8480 | 0·2792 | |
| | *d* | 19·80 | 1 | 1·8495 | 0·2783 | |
| | *e* | 19·75 | 1 | 1·8580 | 0·2828 | |
| | *f* | 60·30 | 1 | 6·1830 | 0·3335 | 0·3321 ± 0·0014 |
| | *g* | 60·25 | 1 | 6·1535 | 0·3307 | |
| | *h* | 99·78 | 2 | 11·0105 | 0·3794 | 0·3790 ± 0·0005 |
| | *i* | 99·81 | 2 | 11·0020 | 0·3785 | |
| 5 | *a* | 19·80 | 1 | 2·0935 | 0·3257 | 0·3275 ± 0·0037 |
| | *b* | 19·75 | 1 | 2·1105 | 0·3346 | |
| | *c* | 19·75 | 1 | 2·0789 | 0·3221 | |
| | *d* | 60·25 | 2 | 6·7881 | 0·3704 | 0·3669 ± 0·0035 |
| | *e* | 60·40 | 1 | 6·7470 | 0·3634 | |
| 6 | *a* | 19·80 | $1^3/_4$ | 2·4760 | 0·3391 | 0·3353 ± 0·0038 |
| | *b* | 19·80 | 2 | 2·4420 | 0·3274 | |
| | *c* | 19·73 | 2 | 2·4430 | 0·3305 | |
| | *d* | 19·76 | $1^1/_2$ | 2·4890 | 0·3455 | |
| | *e* | 19·80 | 1 | 2·4605 | 0·3339 | |
| | *f* | 60·20 | 1 | 7·9370 | 0·3773 | 0·3764 ± 0·0009 |
| | *g* | 60·20 | 1 | 7·9210 | 0·3755 | |

Zur Berechnung der Resultate war erforderlich die Kenntnis der folgenden Grössen:

1. Die spezifische Wärme des Glases zwischen Null und den übrigen Temperaturgrenzen. Sie war bekannt durch frühere Bestimmungen und wurde berechnet nach der Formel:

$$s = 0{,}1745 + 0{\cdot}0002\,t,$$

wenn $s$ die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und $t$ bedeutet.

2. Die mittlere spezifische Wärme des Wassers wurde für alle Temperaturintervalle mit genügender Genauigkeit $= 1$ genommen.

3. Für die Bestimmungen mit Nr. 3 auch die mittlere spezifische Wärme des Quecksilbers. Sie wurde aus Landolts und Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen nach Winkelmann entnommen und mag mit $s_1$ bezeichnet werden.

4. Die Menge Quecksilber $= a$, die während der Abkühlung der Substanzen im Kalorimeter von diesem eingesaugt wurde.

5. Die Menge der angewandten Substanzen, deren Bezeichnungen aus der Tabelle Seite 2 ersichtlich ist.

Bedeutet $X$ die gesuchte mittlere spezifische Wärme der Stärke bezogen auf die Trockensubstanz, so wurde für alle Bestimmungen, mit Ausnahme der Nr. 3, zur Berechnung die Formel benutzt:

$$X = \frac{a}{st \cdot t \cdot 0{\cdot}01544} - \frac{gs + w}{st}.$$

Für die Bestimmung Nr. 3 modifiziert sich die Formel in:

$$X = \frac{a}{st \cdot t \cdot 0{\cdot}01544} - \frac{gs + w + Hg \cdot s_1}{st}.$$

Der Zahlenfaktor 0·01544 bedeutet die Gramme Quecksilber, die das Kalorimeter einsaugt, wenn ihm eine Kal. Wärme zugeführt wird.

Was zunächst die Abhängigkeit der mittleren spezifischen Wärme verschieden wasserhaltiger Stärke von der Temperatur anbetrifft, so sind im allgemeinen nur zwei möglichst extreme Punkte festgelegt, weil die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur, wie Rodewald früher nachgewiesen hat, linear erfolgt. Bei der Bestimmung Nr. 4 ist noch ein dritter Punkt eingeschaltet, um das frühere Resultat zu bestätigen.

Berechnet man die Koëffizienten für die Abhängigkeit von der Temperatur, so ergeben sich für die sechs Proben nachstehende Formeln für die mittleren spezifischen Wärmen:

| | Wassergehalt der Stärke bezogen auf 100 Teile Trockensubstanz | Mittlere spez. Wärme zwischen 0 und $t^0$ |
|---|---|---|
| 1. | 0 | $0{\cdot}2697 + (0{\cdot}00061 \pm 0{\cdot}00003)\,t$ |
| 2. | 9·38 | $0{\cdot}2579 + (0{\cdot}00084 \pm 0{\cdot}000028)\,t$ |
| 3. | 15·79 | $0{\cdot}2603 + (0{\cdot}001065 \pm 0{\cdot}000015)\,t$ |
| 4. | 18·52 | $0{\cdot}2580 + (0{\cdot}00121 \pm 0{\cdot}000032)\,t$ |
| 5. | 29·26 | $0{\cdot}3081 + (0{\cdot}000974 \pm 0{\cdot}000126)\,t$ |
| 6. | 33·66 | $0{\cdot}3054 + (0{\cdot}00118 \pm 0{\cdot}000097)\,t$ |

Was die Genauigkeit für die Koëffizienten von $t$ anbetrifft, so ist dieselbe bei den verschiedenen Bestimmungen sehr ungleichwertig, weshalb wir die mittleren Fehler, wie sie sich aus den Beobachtungsdifferenzen ergeben, beigefügt haben. Sie sind am grössten bei den Nummern 5 und 6, was seinen Grund einmal darin hat, dass die Temperatur wegen der Gefahr der Verkleisterung nur zwischen 0 und 60° variiert werden konnte, das andere Mal aber auch darin, dass das subtraktive Glied in der Formel für die Berechnung der Resultate wegen des hohen Wassergehalts verhältnismässig gross wird. Es bleibt zweifelhaft, ob der Temperaturkoëffizient, nachdem der Wassergehalt 18·52 % überschritten hat, wieder abnimmt oder sich auf gleicher Höhe erhält. Rodewald hat früher die spezifische Wärme einer Stärke, die völlig mit Wasser gesättigt war, bestimmt und erhalten: $0{\cdot}3059 + 0{\cdot}001254\,t$. Diese Zahlen müssen mit Nr. 6 übereinstimmen, denn wenn der Wassergehalt 33·66 % überschritten hat, findet eine weitere Quellung, die von Bedeutung sein könnte, nicht statt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Übereinstimmung auch vorhanden. Leider sind die Fehler verhältnismässig gross, das hat aber seinen Grund in den grossen prinzipiellen und technischen Schwierigkeiten.

Die Fehler der spezifischen Wärmen der Stärke bei 0° dürften durchweg noch nicht 1 % erreichen. Ordnet man diese spezifischen Wärmen nach dem Wassergehalt an, wie es ja in der vorstehenden Zusammenstellung geschehen ist, so nimmt mit zunehmendem Wassergehalt die spezifische Wärme ab, um bei weiter zunehmendem Wassergehalt wieder zu steigen. Proportionale Änderung mit dem Wassergehalt, wie sie Volbehr für die Holzfaser gefunden hat, findet nicht statt.

---

# Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte.

Von

**Hans Jahn.**

I. Mitteilung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die thermodynamisch begründete Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und dem nicht dissociierten Anteil eines gelösten Elektrolyten hat sich bisher zwar für schwach dissociierte Säuren und Basen im allerweitesten Umfange bestätigt, für stärker dissociierte Elektrolyte hingegen auch nicht in der rohesten Annäherung. Es ist das nach meinem Empfinden eine der lästigsten und unangenehmsten Lücken in der sonst so stattlichen Reihe der experimentellen Bestätigungen der elektrolytischen Dissociationstheorie. Und dass ich mit diesem meinem Empfinden nicht allein stehe, beweisen mir einerseits die von den verschiedensten Seiten gemachten Versuche, diese scheinbare Nichtgültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zu erklären, andererseits aber die Äusserungen lebhafter Befriedigung, denen man in der Litteratur begegnete, als es Rudolphi und van't Hoff gelang, wenigstens empirische Regeln ausfindig zu machen, mit deren Hilfe sich das molekulare Leitvermögen stark dissociierter Elektrolyte mit befriedigender Annäherung berechnen liess. Freilich konnte die Freude an diesen Formeln nur eine begrenzte sein, da es nicht gelingen wollte, eine strenge Ableitung für dieselben aufzufinden. Denn die Hoffnung des Herrn Isidor Traube, dass die etwas abenteuerliche Theorie, der zufolge eine leitende Molekel zwei, eine nichtleitende Molekel hingegen nur eine Wassermolekel associieren sollte, zu der van't Hoffschen Formel führe, ist wohl von niemand ernst genommen worden.

Ich glaube, die Zahl der Elektrochemiker, die ernstlich an der allgemeinen Gültigkeit der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{[\text{Konzentration der Ionen}]^n}{\text{Konzentration der nicht dissociierten Molekeln}} = \text{konst.}$$

für gelöste Elektrolyte gezweifelt haben, ist nie sehr gross gewesen. Die meisten Versuche einer Erklärung für das abweichende Verhalten stark dissociierter Elektrolyte bemühen sich daher, die störende Erscheinung zu finden, die das Gesetz verhüllt. Darüber herrscht eigentlich auch volle Übereinstimmung, dass der Grund für diese Störungen in den enormen elektrostatischen Ladungen der freien Ionen zu suchen sei, deren Wirksamkeit sich geltend machen muss, so wie die freien Ionen in einigermassen bedeutenden Konzentrationen auftreten. Dass z. B. das dielektrische Lösungsmittel durch die Einwirkung dieser enormen Ladungen eine Veränderung erleidet, kann gar keinem Zweifel unterliegen. Die Untersuchungen von Roth, Gordon, Steiner sowie die demnächst zu veröffentlichenden Messungen von L. Braun über die Absorption indifferenter Gase in den verdünnten wässerigen Auflösungen von Nichtelektrolyten und Elektrolyten weisen deutlich darauf hin. Ich habe aber den Eindruck gewonnen, als wenn man mit einer gewissen Einseitigkeit von dieser Modifikation des Lösungsmittels eine Änderung des Dissociationszustandes des gelösten Elektrolyten erwartete, während doch die Möglichkeit einer sehr bedeutenden Veränderung der Ionenbeweglichkeit nicht ausgeschlossen ist.

Ich habe bisher vermieden, mich an dieser Diskussion zu beteiligen, obwohl sich meine Anschauung der Dinge schon seit längerer Zeit gebildet hatte. Denn jede „Ansicht" ist wenig massgebend, so lange sie nicht die möglichst strenge Prüfung an Experimentaldaten bestanden hat. Ich suchte daher nach den geeigneten Wegen, um der Frage experimentell beizukommen. Diese Wege glaube ich nunmehr gefunden zu haben, und die ersten Resultate der in dieser Richtung durchgeführten Messungen sollen im Folgenden mitgeteilt werden.

Wir müssen, um eine präzise Fragestellung zu ermöglichen, von einer theoretischen Anschauung ausgehen. Und da kann es gar keinem Zweifel unterliegen, dass in erster Linie die Theorie von Arrhenius in Betracht kommt, der wir unstreitig die überraschendsten und weitest gehenden Aufklärungen verdanken. Wir nehmen also an, dass die Elektrolyte durch den Akt des Auflösens eine mehr oder weniger weit gehende Spaltung in ihre elektrostatisch geladenen freien Ionen erleiden, und dass nur diese freien Ionen den Transport der Elektrizität besorgen, während die nicht dossiciierten Molekeln für die Stromleitung tote Masse sind. Welches sind die notwendigen Folgerungen, zu denen diese Vorstellung führt?

Zunächst das von F. Kohlrausch aufgefundene Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen. Denn denken wir uns ein cylindrisches Volum des Elektrolyten, dessen Axe mit der $x$-Axe parallel sei, durch zwei Elektroden begrenzt, zwischen denen das Potentialgefälle

$$\frac{d\varphi}{dx}$$

hergestellt ist, so wird nach der von uns acceptierten Vorstellung der thatsächlich beobachtete Strom dadurch zustandekommen, dass die eine Art von Ionen, die Kationen, in der Richtung des abnehmenden, die andere Art, die Anionen, in der Richtung des zunehmenden Potentiales getrieben werden, und zwar ist die während der Zeiteinheit von jeder Ionenart durch die Einheit des Querschnittes unseres Flüssigkeitscylinders getriebene Anzahl gegeben durch das Produkt aus ihrer Konzentration, d. h. der in der Raumeinheit der Lösung vorhandenen Anzahl derselben, mal ihrer Beweglichkeit, d. h. der unter dem Einfluss der treibenden Kraft 1 erlangten Geschwindigkeit, mal der auf sie wirkenden treibenden Kraft. Bezeichnen wir also für die Kationen mit

$C_k$ ihre Konzentration,

$u$ die in $\frac{cm}{sec}$ gemessene Geschwindigkeit, die eines derselben unter dem Einfluss einer Dyne erlangt,

$F$ die auf jedes Kation wirkende treibende Kraft, so giebt das Produkt:

$$N'_k = u\, C_k\, F$$

die Anzahl der während der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passierenden Kationen. Die auf jedes Kation wirkende treibende Kraft ist nun aber gleich der elektrostatischen Ladung jedes Kation mal dem auf diese Ladung wirkenden Potentialgefälle, das wir mit $\frac{d\varphi}{dx}$ bezeichnet haben. Da ferner nach dem Faradayschen Gesetz die elektrostatische Ladung jeder Valenzstelle eines beliebigen Ion eine konstante Grösse ist, so wird:

$$F = v\,\varepsilon\,\frac{d\varphi}{dx},$$

wenn $v$ die Wertigkeit des betreffenden Ions, $\varepsilon$ die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle bezeichnet. Durch Einsetzen dieses Wertes erhalten wir demnach:

$$N'_k = u\,C_k\,v\,\varepsilon\,\frac{d\varphi}{dx}.$$

Nun ist aber nach dem Ohmschen Gesetz, dessen Gültigkeit auch für Leiter zweiter Ordnung ganz unzweifelhaft festgestellt ist, das Po-

tentialgefälle gleich der Stromdichte dividiert durch das Leitvermögen des betreffenden Elektrolyten, also:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{J}{q\lambda},$$

wenn $J$ die Stromintensität, $q$ den Querschnitt des Leiters und $\lambda$ dessen Leitvermögen bezeichnet. Sonach erhalten wir:

$$N'_k = u C_k \nu \varepsilon \frac{J}{q\lambda},$$

und die Anzahl der durch den Querschnitt $q$ unseres Leiters während der Zeiteinheit passierenden Kationen beträgt:

$$N_k = q N'_k = u C_k \nu \varepsilon \frac{J}{\lambda}.$$

Durch ganz analoge Überlegungen erhalten wir für die Anzahl der den Querschnitt $q$ während der Zeiteinheit passierenden Anionen:

$$N_a = -v C_a \nu' \varepsilon \frac{J}{\lambda},$$

worin: $C_a$ die Konzentration,
$v$ die Beweglichkeit,
$\nu'$ die Wertigkeit

der Anionen bezeichnet. Das entgegengesetzte Vorzeichen ist nötig, da die Anionen in entgegengesetzter Richtung wandern wie die Kationen.

Es nimmt nun jedes den Querschnitt passierende Kation die Elektrizitätsmenge $+\nu\varepsilon$ mit sich, während mit jedem Anion die Elektrizitätsmenge $-\nu'\varepsilon$ den Querschnitt unseres Leiters in entgegengesetzter Richtung passiert; die Gesamtmenge $E$ der den Querschnitt des Leiters während der Zeiteinheit passierenden Elektrizität wird also betragen:

$$E = \frac{J}{\lambda}(\nu^2 \varepsilon^2 u C_k + \nu'^2 \varepsilon^2 v C_a),$$

vorausgesetzt, dass nur je eine Art Kationen und Anionen vorhanden ist.

Diese Elektrizitätsmenge ist nichts anderes als die Stromintensität, die ja als die den Querschnitt des Leiters während der Zeiteinheit passierende Elektrizitätsmenge definiert wird: wir erhalten sonach:

$$J = \frac{J}{\lambda}(\nu^2 \varepsilon^2 u C_k + \nu'^2 \varepsilon^2 v C_a)$$

oder:

$$\lambda = \nu^2 \varepsilon^2 u C_k + \nu'^2 \varepsilon^2 v C_a.$$

Da nach dem bekannten elektrostatischen Grundgesetz in jedem Volumelement des Leiters die Summe der vorhandenen freien Elektrizitätsmengen gleich Null sein muss, so muss:

$$\nu \varepsilon C_k = \nu' \varepsilon C_a$$

sein, so dass: $\lambda = \nu \varepsilon C_k \, (\nu \varepsilon u + \nu' \varepsilon v)$
wird. Offenbar ist: $\nu \varepsilon u = U$ und $\nu' \varepsilon v = V$
nichts anderes als die Geschwindigkeit, die jedes Kation beziehentlich jedes Anion unter dem Einfluss des treibenden Potentialgefälles 1 erlangt, es wird also: $\lambda = \nu \varepsilon C_k (V + U)$.

Das ist das Gesetz von **Kohlrausch**, das sich also gemäss unserer Betrachtung als eine unabweisliche Folgerung der Theorie der elektrolytischen Dissociation darstellt. Bezeichnen wir die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten mit $C_0$, so giebt:

$$\frac{\lambda}{C_0} = \mu = \nu \varepsilon \frac{C_k}{C_0} (U + V) = \varepsilon \nu \alpha (U + V)$$

das molekulare Leitvermögen des gelösten Elektrolyten,

$$\alpha = \frac{C_k}{C_0}$$

den Dissociationsgrad.

Das Gesetz von **Kohlrausch** lässt eine Veränderung des molekularen Leitvermögens mit veränderlicher Konzentration der Lösung vorhersehen, und zwar aus einem zweifachen Grunde. Es wird erstens der Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten von der Konzentration abhängen, zweitens aber muss zunächst die Beweglichkeit der Ionen als eine Funktion der Konzentration betrachtet werden, denn es ist bisher noch keine Beobachtung bekannt geworden, die zwingend beweist, dass die Ionenbeweglichkeit von der Konzentration unabhängig ist. Es ist also bis auf weiteres Aufgabe der Experimentalforschung, zu untersuchen, ob die Beweglichkeit der Ionen in verschieden konzentrierten Lösungen konstant ist oder nicht.

Es ist für die Theorie der Stromleitung in Elektrolyten, ja man kann sagen, für die gesamte auf der Ionentheorie aufgebaute theoretische Elektrochemie von der grössten Wichtigkeit, die Werte für die Beweglichkeiten der Ionen einerseits und ihre Konzentrationen andererseits für verschieden konzentrierte Lösungen zu kennen.

Für unendlich verdünnte Lösungen, also bei vollkommener Spaltung des gelösten Elektrolyten in seine freien Ionen ist:

$$\alpha = 1$$

und mithin: $\mu_\infty = \nu \varepsilon (U_\infty + V_\infty)$.

Da $\nu$ und $\varepsilon$ bekannt sind, so lässt sich die Summe:

$$U_\infty + V_\infty$$

mit Hilfe dieser Gleichung berechnen. **Arrhenius** hat nun angenommen, $U$ und $V$ seien von der Konzentration unabhängig; dann wäre:

$$\mu = \alpha \mu_\infty \text{ und mithin } \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

d. h. der Quotient aus dem einer beliebigen Verdünnung entsprechenden molekularen Leitvermögen dividiert durch das unendlicher Verdünnung entsprechende molekulare Leitvermögen würde den Dissociationsgrad des jeweiligen Elektrolyten geben. Für die dieser Berechnung zu Grunde liegende Annahme:

$$U + V = \text{konst.}$$

liegt aber, wie schon bemerkt wurde, gar kein zwingender Grund vor; im Gegenteil, es ist von vornherein wahrscheinlich, dass in konzentrierteren Auflösungen der Ionen die Beweglichkeit der letzteren andere Werte hat als in verdünnteren. Jedenfalls muss der experimentelle Beweis für die Annahme:

$$U + V = \text{konst.}$$

erst erbracht werden, und ehe das nicht geschehen ist, kann der Bruch $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ als Mass für den Dissociationsgrad nicht acceptiert werden.

Zum weiteren Eindringen in diese Verhältnisse bietet sich der zuerst von F. Kohlrausch betretene Weg, den die von Hittorf begründeten Untersuchungen über die Wanderung der Ionen eröffnen.

Hittorf definiert in seinen klassischen Untersuchungen die durch chemische Analyse bestimmbare Überführungszahl des Kation als den Quotienten der Anzahl der während der Dauer des Stromschlusses von der Anode zu der Kathode übergeführten Grammkationen dividiert durch die während derselben Zeit durch den Strom an der Kathode abgeschiedene Anzahl der Grammkationen. Bezeichnen wir also die Überführungszahl des Kation mit $n_k$, so ist laut der obigen Definition:

$$n_k = \frac{N_k}{\omega J},$$

wenn $\omega$ die durch die Stromeinheit während der Zeiteinheit zur Abscheidung kommende Anzahl der Grammkationen bezeichnet. Setzen wir in diese Formel die früher erhaltenen Werte:

$$N_k = U C_k \frac{J}{\lambda} \text{ und } \lambda = \nu \varepsilon C_k (U + V)$$

ein, so wird:

$$n^k = \frac{U}{U + V},$$

da:

$$\omega = \frac{1}{\nu \varepsilon}$$

ist. Die Konstanz der Überführungszahl, die nach dem übereinstimmendem Resultat sämtlicher in dieser Richtung ausgeführten Experimentaluntersuchungen schon von mässig verdünnten Lösungen an abwärts

eintritt, beweist, dass das Verhältnis $\frac{U}{V}$ einen konstanten Wert angenommen hat, dass also das Kation und das Anion ihre Beweglichkeit in gleichem Verhältnis ändern. Für die Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration der Lösung kann die Konstanz der Überführungszahl kein Argument abgeben, höchstens dafür, dass die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Konzentration, falls eine solche vorhanden ist, eine für Kation und Anion gemeinsame Ursache haben muss.

Aus den beiden Formeln:

$$N_k = UC_k \frac{J}{\lambda} \text{ und } n_k = \frac{N_k}{\omega J}$$

ergiebt sich die Beziehung:

$$\omega J n_k = UC_k \frac{J}{\lambda},$$

also:

$$UC_k = \omega n_k \lambda.$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung befinden sich nur bekannte oder experimentell ermittelbare Grössen. Es ist:

$$\omega = \frac{0{\cdot}01118}{v \times 107{\cdot}93}.$$

Messen wir das Leitvermögen statt in absoluten Einheiten in reziproken Ohm, so ist:

$$\lambda = k \times 10^{-9},$$

und unsere Formel geht über in:

$$UC_k = 1{\cdot}0358 \frac{n_k \times k}{v} \times 10^{-13}.$$

Bezeichnet man, wie es allgemein üblich ist, als Konzentration die Anzahl der in einem Liter vorhandenen Grammmolekeln oder Grammionen, und nimmt man als Einheit der Potentialdifferenz nicht eine absolute Einheit, sondern ein Volt, so geht unsere Formel über in:

$$UC_k = 1{\cdot}0358 \frac{n_k \times k}{v} \times 10^{-2}.$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich also für die Kationen einer beliebigen elektrolytischen Lösung das Produkt aus ihrer Beweglichkeit mal ihrer Konzentration berechnen, wenn für die betreffende Lösung das spezifische Leitvermögen sowie die Überführungszahl des Kation bekannt ist.

Gesetzt, es wären für eine Reihe verschieden konzentrierter Lösungen ein und desselben Elektrolyten die Produkte:

$$U_1 C_1;\ U_2 C_2;\ U_3 C_3 \ldots\ldots U_n C_n$$

mit Hilfe der obigen Formel aus den betreffenden Leitvermögen und Überführungszahlen berechnet worden, so könnte man die Quotienten:

$$\frac{U_1 C_1}{U_n C_n}; \quad \frac{U_2 C_2}{U_n C_n}; \quad \frac{U_3 C_3}{U_n C_n} \ldots\ldots$$

ermitteln, wenn $U_n$, beziehentlich $C_n$ die Beweglichkeit, beziehentlich die Konzentration der Kationen in der verdünntesten, in Betracht gezogenen Lösung bezeichnen. Gelänge es nun, für dieselben Lösungen die Quotienten:

$$\frac{C_1}{C_n}; \quad \frac{C_2}{C_n}; \quad \frac{C_3}{C_n} \ldots\ldots$$

zu bestimmen, so wäre man wenigstens zur Kenntnis der relativen Beweglichkeiten gelangt, so dass die Frage zur Entscheidung käme, ob und in welchem Verhältnis die Beweglichkeiten der Ionen von den Konzentrationen der Lösungen abhängen.

Die Quotienten: $\frac{C_1}{C_n}; \quad \frac{C_2}{C_n}; \ldots$

lassen sich nun in der That experimentell ermitteln; man hat zu dem Ende nur die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Lösungen zusammengestellten Konzentrationsketten zu messen. Dieselbe beträgt nach den bekannten Formeln von Nernst:

$$E_1 = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \frac{V\left(1 + \frac{\nu}{\nu'}\right)}{U + V} \log \frac{C}{C_n},$$

wenn die Elektroden in Bezug auf das Kation reversibel sind, und:

$$E_2 = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \frac{U\left(1 + \frac{\nu}{\nu'}\right)}{U + V} \log \frac{C}{C_n},$$

wenn die Elektroden in Bezug auf das Anion reversibel sind.

In diesen Formeln bezeichnet $\nu$ die Wertigkeit des Kation, $\nu'$ die des Anion. Die Nernstschen Formeln sind, wie das Gesetz von Kohlrausch und die Beziehung zwischen Beweglichkeit, Konzentration und Überführungszahl des Kation und Leitvermögen der Lösung eine notwendige Folgerung der Theorie von Arrhenius. Nur wird durch ihre Anwendung das Gebiet der zu verwendenden Konzentrationen einigermassen eingeengt. Denn während die beiden früher abgeleiteten Beziehungen für Lösungen jedweder Konzentration Gültigkeit beanspruchen, sind die Nernstschen Formeln nur für verdünnte Lösungen gültig. Insbesondere dürfen dieselben nur auf so verdünnte Lösungen angewendet werden, dass die Überführungszahl bereits ihren konstanten, von weiterer

Verdünnung unabhängigen Grenzwert erreicht hat. Denn nur unter der Voraussetzung der Konstanz der Überführungszahl sind die von Nernst aufgestellten Differentialgleichungen, deren Integration zu den obigen Formeln führt, integrabel.

Um also der aufgeworfenen Frage nach der Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration der Lösungen experimentell näher zu kommen, war es nötig, Leitvermögen, Überführungszahlen sowie die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen mit möglichst grosser Genauigkeit zu messen. Es ist das ein Arbeitsprogramm von so grosser Ausdehnung, dass ein einzelner kaum im stande wäre, es zu bewältigen. Es ist denn auch eine Teilung der Arbeit bewerkstelligt worden.

Was die Überführungszahlen anbelangt, so liegt zwar ein reiches Beobachtungsmaterial in den Abhandlungen von Hittorf, Kuschel, Nernst und Loeb, W. Bein u. a. vor. Nichts desto weniger erschien es mir wünschenswert, für einige der wichtigeren Elektrolyte eine systematische Neubestimmung der Überführungszahlen durchführen zu lassen. Besonders für die verdünnteren Lösungen, die Hittorf, der noch heute unerreichte Meister auf diesem Gebiete der Experimentalforschung, aus leicht verständlichen Gründen nicht in das Bereich seiner Untersuchungen ziehen konnte, schien mir das durchaus notwendig zu sein, um volle Gewissheit über die Konstanz der Überführungszahlen zu erhalten. Es haben sich einige geschickte Analytiker, die Herren Bogdan, Bukschnewski, Goldhaber, Metelka, Oppenheimer, Redlich dieser Aufgabe unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchungen werden demnächst veröffentlicht werden.

Für die Leitvermögen der Elektrolyte in Lösungen von sehr verschiedenen Konzentrationen liegt das reiche Beobachtungsmaterial von F. Kohlrausch und seinen Mitarbeitern vor. Die molekularen Leitvermögen der Elektrolyte lassen sich mit sehr befriedigendem Anschluss an die Beobachtungen durch die Formel:

$$\mu = a - b\eta^{1/3}$$

darstellen, wo $\eta$ die in 1 ccm der jeweiligen Lösung enthaltene Anzahl von Grammmolekulargewichten des fraglichen Elektrolyten bezeichnet. Man kann daher ohne nambaften Fehler das molekulare Leitvermögen für jede Konzentration der Lösung interpolieren und aus dem molekularen Leitvermögen dann das spezifische Leitvermögen berechnen. Da sich die von Kohlrausch ermittelten Leitvermögen auf die Temperatur von 18° beziehen, so habe ich die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationselemente bei derselben Temperatur gemessen, und auf eben

diese Temperatur beziehen sich auch die sämtlichen auf meine Veranlassung neubestimmten Überführungszahlen.

### Methode und Apparate.

Für die Messung der elektromotorischen Kräfte der Konzentrationselemente bediente ich mich der bekannten Kompensationsmethode von Poggendorff, und zwar wurden die Konzentrationselemente mit einem Weston-Normalelement verglichen.

Als Nullinstrument diente mir ein ausserordentlich empfindliches d'Arsonval-Galvanometer von Siemens und Halske. Das Instrument stand, um die sehr ungünstigen lokalen Verhältnisse zu paralysieren, unter denen ich arbeitete, durch Ebonitklötzchen isoliert auf einem an drei langen Messingdrähten aufgehängten und in einem Holzkasten freischwebenden Holzteller, dessen Schwingungen infolge von Erschütterungen des Gebäudes durch Glycerin gedämpft wurden.

Die Ablesungen erfolgten mittels Fernrohr und Spiegel.

Die Konzentrationselemente befanden sich während der Messungen in einem Luftbad, welches in einem grossen, mit Rührwerk versehenen Wasserbad stand. Die Temperatur wurde mittels zweier empfindlicher Thermometer ermittelt. Dieselbe schwankte nie stärker als um 0·2 bis 0·3°.

Die Elemente selber waren in folgender Weise disponiert. Die Form der für die Aufnahme der Lösungen sowie der Elektroden bestimmten Gläschen ist aus der nebenstehenden Figur ersichtlich. Die abwärts gerichteten Ansätze konnten durch aufgeschliffene Glaskappen verschlossen werden. Es wurde dann die Lösung eingefüllt, so dass sich unter der Glaskappe ein Luftbläschen fing; dann wurde der die Elektrode und einen Hahn tragende Schliff eingesetzt und der Hahn geschlossen. Die so mit den verschiedenen Lösungen beschickten Gläschen blieben über Nacht ruhig stehen, so dass sich Elektrode und Lösung ins Gleichgewicht setzen konnten. Es wurden auf diese Weise immer je zwei Gläschen mit der konzentrierten und je zwei Gläschen mit der verdünnten Lösung hergerichtet. Um das Konzentrationselement zusammenzustellen, wurde auf einer in das Luftbad des Thermostaten passenden flachen Zinkschale, deren Boden mit einer eingepassten, 2 mm dicken Ebonitplatte bedeckt war, je ein kleiner Glastrog mit der konzentrierten und der verdünnten Lösung aufgestellt. Um die leitende Verbindung zwischen diesen beiden Trägern herzustellen, bediente ich mich eines kleinen kapillaren Hebers von der aus der Figur ersichtlichen Form. Die Glas-

füsse desselben standen auf den Böden der beiden Tröge auf. Durch schwaches Ansaugen an dem vertikal nach oben gerichteten Rohr bei geschlossenem Hahn und nachheriges vorsichtiges Öffnen des letzteren brachte man es mit einiger Übung leicht dahin, dass die Lösungen von beiden Seiten gleichmässig aufstiegen und sich erst an dem vertikalen Ansatz mischten. Nunmehr wurden an den Elektrodengefässen die Glaskappen entfernt, mittels einer kleinen Spritzflasche die Luftblase in dem Ansatz durch einige Tropfen der betreffenden Lösung verdrängt, jedes

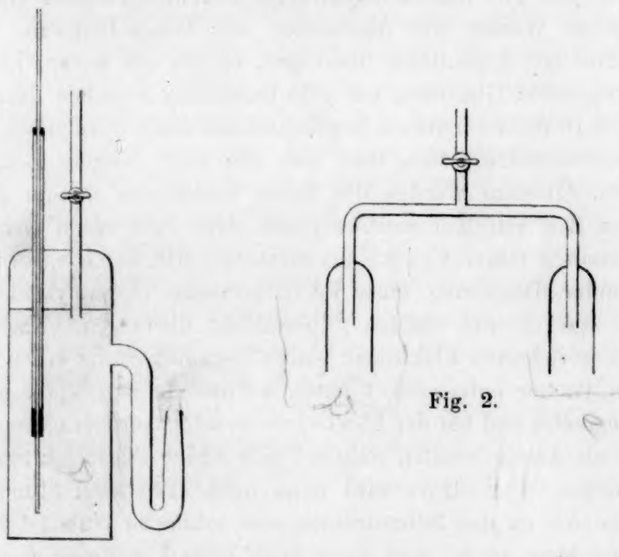


Fig. 1. Fig. 2.

Elektrodengefäss in den Trog mit derselben Lösung eingesetzt und das Ganze in das Luftbad des Thermostaten versenkt. Der Deckel des Luftbades war nach innen vertieft, so dass auch der Deckel mit Wasser von 18° angefüllt werden konnte. Die Elektroden der Elemente ragten nur wenig über den Deckel des Luftbades empor.

Als Elektroden hatte ich für die aus den Lösungen von Chloriden zusammengesetzten Elemente zunächst durch Calomel depolarisierte Quecksilberelektroden in Aussicht genommen. Meine Erfahrungen mit diesen Elektroden waren aber sehr unerfreuliche. Trotz aller Sorgfalt, die auf die Reinigung des Quecksilbers sowohl als des Calomels verwendet wurde, wollte es nicht gelingen, Elemente von der gewünschten Konstanz herzustellen. Offenbar unterliegt das Quecksilberchlorür bei der Berührung mit den Salzlösungen einer langsam vorschreitenden chemischen Ver-

änderung. Vortreffliche Resultate erhielt ich hingegen mit Chlorsilberelektroden, nur müssen dieselben mit Sorgfalt hergestellt und beim Benutzen mit einiger Vorsicht behandelt werden.

Es waren in die auf der Figur ersichtlichen Ansätze, welche die eingeschliffenen Verschlüsse der Elektrodengefässe trugen, Feinsilberdrähte von 2 mm Durchmesser eingekittet. Der aus dem Gefäss herausragende Teil des Drahtes wurde behufs Isolierung mit einem feinen Kautschukschlauch überzogen. Das in das Gefäss ragende Drahtstück wurde nach Abreiben mit feinem Schmirgelpapier, wiederholtem Waschen mit destilliertem Wasser und Abtrocknen mit feiner Leinwand in seinem oberen Teil mit Asphaltlack überzogen, ebenso der untere Teil des den Draht tragenden Glasrohrs, um jede Berührung zwischen dem zum Einkitten des Drahtes benutzten Siegelwachs und der elektrolytischen Flüssigkeit hintanzuhalten. Man thut gut, den Lack längere Zeit trocknen zu lassen. Hierauf wurden die freien Enden der Drähte gleichzeitig in einem Bad von Kaliumsilbercyanid, dem man einen geringfügigen Überschuss von reinem Cyankalium zugesetzt hatte, durch einen schwachen Strom unter Benutzung einer Feinsilberanode elektrolytisch mit einer ziemlich starken und dichten Silberschicht überzogen. Nachdem man die so hergerichteten Elektroden einige Tage mit häufig erneuertem destillierten Wasser aufgewässert hatte, wurden sie in 25-prozentige Salzsäure eingesetzt und bei der Elektrolyse derselben mittels eines schwachen Stromes als Anode benutzt, während eine kleine Platinelektrode als Kathode diente. Der Strom wird dann nach etwa zwei Stunden umgekehrt, bis sich an den Silberdrähten eine schwache Wasserstoffentwickelung bemerkbar macht, und dann noch einmal während weiterer zwei Stunden in der ersten Richtung durch die Lösung geschickt. Ich regulierte den Strom mittels eines in den Stromkreis eingeschalteten Rheostaten in der Weise, dass man an der kleinen Platinkathode eben ein leichtes, kontinuierliches Aufperlen des Wasserstoffs bemerkte. Die Elektroden wurden während des Chlorierens und auch später durch eine innen und aussen mit schwarzem Papier überzogene Papphülse, die über den ganzen Apparat gestülpt wurde, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt.

Die Silberelektroden überziehen sich bei diesem Verfahren mit einer sehr gleichmässigen, dichten und fest haftenden Schicht von Chlorsilber, die man am besten dadurch auswäscht, dass man die Elektroden nach sorgfältigem Abspülen mit destilliertem Wasser, kurz geschlossen und vor Licht geschützt, einige Tage in einer verdünnten, häufig erneuerten Kochsalzlösung stehen lässt.

Diese Chlorsilberelektroden sind, wenn man auf ihre Herstellung die nötige Sorgfalt verwendet hat, vollkommen gleichwertig, wie die in den nachfolgenden Tabellen verzeichneten elektromotorischen Kräfte, die stets mit Hilfe verschiedener Elektroden ermittelt worden sind, zur Genüge erweisen werden. Die Elektroden sind aber auch bei vorsichtiger Behandlung sehr dauerhaft: ich habe wochenlang mit demselben Salz von Elektroden gearbeitet, ohne die geringste Veränderung zu bemerken. Die Elektroden tauchten während der Zeit der Nichtbenutzung kurz geschlossen in ein Bad, das aus einer ungefähr $^1/_{600}$-norm. Lösung des Elektrolyten bestand, in dem sie später verwendet werden sollten. Für den Gebrauch wurden sie nie getrocknet, sondern immer nur sorgfältig mit derselben Lösung abgespült, in die sie eingesetzt werden sollten.

Die Konzentrationselemente waren von befriedigender Konstanz. Die Messungen wurden stets nach folgendem Schema ausgeführt. Man überliess das Element nach dem Einsenken in den Thermostaten eine Stunde sich selber. Dann wurden während $1^1/_2$ Stunden drei Reihen von Messungen ausgeführt, und zwar wurde stets mit zwei verschiedenen Widerständen auf Null kompensiert. Die Werte der so ermittelten elektromotorischen Kräfte differierten stets nur um wenige hunderttausendstel Volt voneinander. Einige Beispiele mögen das erläutern:

$^1/_{30}$-norm. Kaliumchloridlösung gegen eine
$^1/_{300}$ „ „ mit Chlorsilberelektroden.

Eine Stunde nach dem Zusammenstellen des Elementes:
a. 0·05406 Volt
b. 0·05403 „
$^1/_2$ Stunde später:
a. 0·05411 „
b. 0·05403 „
$^1/_2$ Stunde später:
a. 0·05406 „
b. 0·05406 „

Dieselben Lösungen mit einem anderen Elektrodenpaar.

Eine Stunde nach dem Zusammenstellen des Elementes:
a. 0·05406 Volt
b. 0·05403 „
$^1/_2$ Stunde später:
a. 0·05410 „
b. 0·05408 „
$^1/_2$ Stunde später:
a. 0·05406 „
b. 0·05409 „

$^1/_{60}$-norm. Salzsäure gegen $^1/_{300}$-norm. Salzsäure mit Chlorsilberelektroden.

Eine Stunde nach dem Zusammenstellen des Elementes:
a. 0·06435 Volt
b. 0·06438 „

$^1/_2$ Stunde später:

a. 0·06435 Volt
b. 0·06436 „

$^1/_2$ Stunde später:

a. 0·06437 „
b. 0·06435 „

Dieselben Lösungen mit einem anderen Elektrodenpaar.

Eine Stunde nach dem Zusammenstellen des Elementes:

a. 0·06420 Volt
b. 0·06418 „

$^1/_2$ Stunde später:

a. 0·06424 „
b. 0·06421 „

$^1/_2$ Stunde später:

a. 0·06424 „
b. 0·06418 „

Diese Beispiele mögen genügen. Auch die mit verschiedenen Elementen gemessenen elektromotorischen Kräfte weichen nur in den ungünstigsten Fällen — die eben angegebene Versuchsreihe mit Salzsäure gehört zu denselben — um ein bis zwei Zehntausendstel Volt voneinander ab. In der Mehrzahl der Fälle hielten sich die Abweichungen innerhalb engerer Grenzen. Jede in den nachfolgenden Tabellen verzeichnete elektromotorische Kraft ist das Mittel von sechs Einzelwerten wie die soeben angeführten.

Die Lösungen wurden aus sorgfältig gereinigten Salzen unter Benutzung von „Leitvermögen — Wasser“ hergestellt. Es wurde von jedem Elektrolyten eine etwa $^1/_{30}$-, $^1/_{60}$-, $^1/_{90}$-, $^1/_{120}$-, $^1/_{150}$, $^1/_{180}$-norm. Lösung untersucht. Als verdünnteste Lösung für alle Konzentrationselemente diente eine $^1/_{300}$-, beziehentlich eine $^1/_{600}$-norm. Lösung. Die Zusammensetzung der vier konzentierteren Lösungen wurde durch Analyse nach der so überaus scharfen und zuverlässigen Methode von Volhard ermittelt. Die verdünnteren Lösungen, deren Analyse Schwierigkeiten machte, wurden aus einer der analysierten Lösungen durch Verdünnen mittels sorgfältig ausgewogener Masskolben hergestellt. Mein junger Freund, Dr. W. Roth, hat mich durch die Herstellung der Lösungen bei meiner Arbeit wesentlich unterstützt, wofür ich nicht verfehlen möchte, ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Dichten der analysierten Lösungen wurden mittels des Sprengelschen Pyknometers bei 18° ermittelt. Die in den Tabellen angegebenen Dichten beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit. Sämtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert.

## Versuchsresultate.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

$p$ die laut Analyse in 100 g der Lösung enthaltene Anzahl der Gramme des Elektrolyten.

$d_4^{18}$ die Dichte der Lösung.

$C_0$ die Anzahl der in 1 l der Lösung enthaltenen Grammmolekulargewichte des jeweiligen Elektrolyten.

$E$ die in Volt ausgedrückte elektromotorische Kraft des Konzentrationselements.

$\frac{C_1}{C_2}$ das mit Hilfe der Nernstschen Formel berechnete Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der jeweiligen und der verdünntesten Lösung.

Zur Berechung der molekularen Konzentrationen wurden die von Landolt, Ostwald und Seubert berechneten Atomgewichte benutzt. Für die Gaskonstante $R$ wurde

$$831 \cdot 46 \times 10^5$$

eingesetzt.

### Kaliumchlorid.

Bezeichnet man mit $V$ das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammmolekulargewicht Kaliumchlorid aufgelöst enthält, so beträgt nach den Messungen des Herrn Bogdan die Überführungszahl des Kaliums bei 18°

| $V$ | $n_k$ |
|---|---|
| 30 | 0·495 |
| 60 | 0·498 |
| 90 | 0·498 |
| 120 | 0·497 |
| Mittel | 0·497 |

### 1. Versuchsreihe.

Bei dieser Versuchsreihe kam als verdünnteste Lösung eine ca. $^1/_{300}$-norm. Lösung zur Anwendung. Dieselbe enthielt im Liter

0·0033467 Mol Kaliumchlorid.

Tabelle 1.

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| a. 0·24963 g | | | | |
| 0.24963 „ | | | | |
| M. 0·24963 „ | 1·0003 | 0·033473 Mol. | 0·05406 Volt | |
| | | | 0·05407 „ | |
| | | | 0·05398 „ | |
| | | | 0·05399 „ | |
| | | | Mittel 0·05403 „ | 8·7481 |

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·12437 „ | | | | |
| 0·12481 „ | | | | |
| 0·12459 „ | 0·9995 | 0·016693 Mol. | 0·03807 „ | |
| | | | 0·03806 „ | |
| | | | 0·03804 „ | |
| | | | 0·03807 „ | |
| | | Mittel | 0·03806 „ | 4·6079 |
| 0·083463 „ | | | | |
| 0·083377 „ | | | | |
| 0·083420 „ | 0·99929 | 0·011174 Mol. | 0·02852 „ | |
| | | | 0·02858 „ | |
| | | | 0·02860 „ | |
| | | | 0·02854 „ | |
| | | Mittel | 0·02856 „ | 3·1470 |
| 0·062378 „ | | | | |
| 0·062307 „ | | | | |
| 0·062343 „ | 0·99912 | 0·0083496 Mol. | 0·02173 „ | |
| | | | 0·02175 „ | |
| | | | 0·02176 „ | |
| | | | 0·02177 „ | |
| | | Mittel | 0·02175 „ | 2·3943 |
| | | 0·0066959 Mol. | 0·01635 „ | |
| | | | 0 01650 „ | |
| | | | 0·01638 „ | |
| | | | 0·01647 „ | |
| | | Mittel | 0·01643 „ | 1·9309 |

Nach den Messungen von Kohlrausch und Maltby[1]) beträgt das molekulare Leitvermögen von Kaliumchlorid, wenn $r$ die in einem ccm der jeweiligen Lösung enthaltene Anzahl von Grammmolekulargewichten bezeichnet:

| $\eta \times 10^3$ | $\mu$ gef. | $\mu$ ber. |
|---|---|---|
| 0·05 | 115·75 | 115·79 |
| 0·02 | 119·95 | 120·07 |
| 0·01 | 122·42 | 122·48 |
| 0·005 | 124·40 | 124·34 |
| 0·002 | 126·29 | 126·29 |
| 0·001 | 127·33 | 127·42 |

Unter „berechnet" sind die nach der Interpolationsformel

$$\mu = 131 \cdot 75 - 433 \cdot 14\, \eta^{1/3}$$

berechneten molekularen Leitvermögen angegeben. Die Formel schliesst sich den Beobachtungen sehr gut an.

[1]) Berl. Sitzungsber. **36**, 665 (1899).

Demnach berechnen sich für die in den Konzentrationselementen verwendeten Lösungen die folgenden Werte für die molekularen Leitvermögen ($\mu$), die spezifischen Leitvermögen ($k$), sowie für die Produkte aus der Beweglichkeit der Kaliumionen mal ihrer Konzentration.

| Nr. | $C^0$ | $\mu$ | $k$ | $UC$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.033473 | 117·79 | 0·0039428 | 2·0297 $\times 10^{-5}$ |
| 2 | 0·016693 | 120·68 | 0·0020145 | 1·0370 „ |
| 3 | 0·011174 | 122·07 | 0·0013640 | 0·70218 „ |
| 4 | 0·0083496 | 122·96 | 0·0010266 | 0·52852 „ |
| 5 | 0·0066959 | 123·59 | 0·00082755 | 0·42602 „ |
| 6 | 0·0033467 | 125·27 | 0·00041925 | 0·21582 „ |

Berechnet man nun die Quotienten $\frac{UC}{U_6\,C_6}$ für die fünf untersuchten Lösungen, und dividiert man die so erhaltenen Werte mit dem aus den elektromotorischen Kräften der Konzentrationselemente berechneten Quotienten der Ionenkonzentrationen für dieselben Lösungen, so ergiebt sich:

$$\frac{U_1}{U_6} = 1{\cdot}075 \qquad \frac{U_4}{U_6} = 1{\cdot}023$$

$$\frac{U_2}{U_6} = 1{\cdot}043 \qquad \frac{U_5}{U_6} = 1{\cdot}022$$

$$\frac{U_3}{U_6} = 1{\cdot}034$$

Diese Quotienten sollten gleich 1 sein, wenn die Beweglichkeit der Kaliumionen von ihrer Konzentration unabhängig wäre. Das ist aber nicht der Fall, vielmehr ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass die Kaliumionen in ihren konzentrierten Lösungen beweglicher sind als in den verdünnteren, und dass ihre Beweglichkeit mit sinkender Konzentration stetig sinkt.

Demzufolge müsste die nach Arrhenius mittels der Formel:

$$C_0\,\frac{\mu}{\mu\infty}$$

berechnete Ionenkonzentration zu gross sein. Nach Kohlrausch und Maltby ist für Kaliumchlorid bei 18°:

$$\mu\infty = 129{\cdot}9.$$

Berechnet man für die obigen Lösungen unter Benutzung dieses Wertes, sowie der früher angegebenen molekularen Leitvermögen die Ionenkonzentrationen für die einzelnen Lösungen und setzt dieselben in die Nernstsche Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente ein, so ergeben sich die unter „berechnet" verzeichneten Werte, die den direkt gefundenen gegenüber gestellt sind:

| Konzentration der konzentrierten Lösung | Elektromotorische Kräfte berechnet | Elektromotorische Kräfte gefunden |
|---|---|---|
| 0·033473 | 0·05578 Volt | 0·05403 Volt |
| 0·016693 | 0·03907 „ | 0·03806 „ |
| 0·011186 | 0·02937 „ | 0·02856 „ |
| 0·0083496 | 0·02225 „ | 0·02175 „ |
| 0·0066959 | 0·01693 „ | 0·01643 „ |

Die berechneten elektromotorischen Kräfte übersteigen in der That die wirklich gefundenen um Beträge, die ganz ausserhalb der Grenzen der bei meinen Messungen vorgekommenen Versuchsfehler liegen, und die beweisen, dass die mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Ionenkonzentrationen zu hoch ausfallen.

### Tabelle 2.

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·24994 g | | | 0·07020 Volt | |
| 0·24963 „ | | | 0·07025 „ | |
| 0·24979 „ | 1·0003 | 0·033494 Mol. | 0·07031 „ | |
| | | | 0·07035 „ | |
| | | | Mittel 0·07028 „ | 16·7959 |
| 0·12467 „ | | | 0·05416 „ | |
| 0·12451 „ | | | 0·05422 „ | |
| 0·12459 „ | 0·99952 | 0·016693 Mol. | 0·05432 „ | |
| | | | 0·05427 „ | |
| | | | Mittel 0·05424 „ | 8·8222 |
| 0·083056 „ | | | 0·04491 „ | |
| 0·083244 „ | | | 0·04498 „ | |
| 0·083150 „ | 0·99929 | 0·011138 Mol. | 0·04499 „ | |
| | | | 0·04501 „ | |
| | | | Mittel 0·04497 „ | 6·0810 |
| 0·062200 „ | | | 0·03836 „ | |
| 0·062180 „ | | | 0·03845 „ | |
| 0·062190 „ | 0·99915 | 0·0083294 Mol. | 0·03850 „ | |
| | | | 0·03845 „ | |
| | | | Mittel 0·03844 „ | 4·6787 |
| | | 0·0067000 Mol. | 0·03325 „ | |
| | | | 0·03331 „ | |
| | | | 0·03333 „ | |
| | | | 0·03331 „ | |
| | | | Mittel 0·03330 „ | 3·8065 |
| | | 0·0055685 Mol. | 0·02884 „ | |
| | | | 0·02894 „ | |
| | | | 0·02900 „ | |
| | | | 0·02900 „ | |
| | | | Mittel 0·02895 „ | 3·1966 |

Ist nun in der $^1/_{300}$-norm. Lösung die Beweglichkeit des Kaliumions auf ihr Minimum gesunken? Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde eine zweite Reihe von Messungen durchgeführt, bei denen eine circa $^1/_{600}$-norm. Lösung als verdünnteste Lösung in Anwendung kam, und deren Resultate in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Die molekulare Konzentration der verdünntesten Lösung betrug:

$$C_0 = 0{\cdot}0016697.$$

Nach der früher aufgestellten Interpolationsformel berechnen sich für das molekulare Leitvermögen ($\mu$), das spezifische Leitvermögen ($k$), sowie für das Produkt $UC$ die folgenden Werte:

| | $\eta \times 10^3$ | $\mu$ | $k$ | $UC$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·033494 | 117·79 | 0·0039453 | 2·0310 | $\times 10^{-5}$ |
| 2 | 0·016693 | 120·68 | 0·0020145 | 1·0370 | „ |
| 3 | 0·011138 | 122·08 | 0·0013597 | 0·7000 | „ |
| 4 | 0·0083294 | 122·97 | 0·0010243 | 0·52728 | „ |
| 5 | 0·0067000 | 123·58 | 0·00082800 | 0·41625 | „ |
| 6 | 0·0055685 | 124·07 | 0·00069088 | 0·35566 | „ |
| 7 | 0·0016697 | 126·61 | 0·00021140 | 0·10883 | „ |

Aus diesen Werten, sowie aus den mit Hilfe der elektromotorischen Kräfte der Konzentrationselemente ermittelten Quotienten der Ionenkonzentrationen berechnen sich die Quotienten der Beweglichkeiten des Kaliumions wie folgt:

$$\frac{U_1}{U_7} = 1{\cdot}111 \qquad \frac{U_4}{U_7} = 1{\cdot}036$$

$$\frac{U_2}{U_7} = 1{\cdot}080 \qquad \frac{U_5}{U_7} = 1{\cdot}029$$

$$\frac{U_3}{U_7} = 1{\cdot}058 \qquad \frac{U_6}{U_7} = 1{\cdot}022$$

Zunächst bestätigen diese Quotienten vollständig das Ergebnis der ersten Versuchsreihe: das Kaliumion ist in den konzentrierteren Lösungen bedeutend beweglicher, als in den verdünnteren, und zwar nimmt die Beweglichkeit des Kaliumions mit fallender Konzentration stetig ab. Es beweisen aber die zuletzt angeführten Werte des weiteren, dass die Beweglichkeit des Ions in einer ca. $^1/_{300}$-norm. Lösung noch keineswegs ihr Minimum erreicht hat, sondern dass dieselbe bei weiterer Verdünnung weiter fällt. Es müssen demnach die unter Benutzung von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ als Mass für den Dissociationsgrad berechneten elektromotorischen Kräfte sich noch weiter von der Wahrheit entfernen, als in der ersten Versuchsreihe. Dem ist in der That so, wie die folgende Tabelle erweist:

| Konzentration der konzentrierten Lösung | Elektromotorische Kraft berechnet | Elektromotorische Kraft gefunden |
|---|---|---|
| 0·03349 | 0·07291 Volt | 0·07028 Volt |
| 0·01669 | 0·05616 „ | 0·05424 „ |
| 0·01114 | 0·04637 „ | 0·04497 „ |
| 0·008329 | 0·03932 „ | 0·03844 „ |
| 0·006700 | 0·03402 „ | 0·03330 „ |
| 0·005569 | 0·02950 „ | 0·02895 „ |

Aus alledem ziehe ich den Schluss, dass der Quotient $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ als Mass für den Dissociationsgrad nur für ausserordentlich verdünnte Auflösungen der Ionen angewendet werden darf, dass er aber für konzentriertere Lösungen der Ionen viel zu hohe Werte giebt. Daher ist es auch vollkommen verständlich, weshalb bei dem Versuch, die thermodynamisch begründete Gleichgewichtsbedingung auf das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und dem unzersetzten Salz anzuwenden, selbst für so verdünnte Auflösungen wie die bei meinen Messungen zur Verwendung gekommenen kein Resultat erzielt werden kann, so lange man $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ als Mass für den Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten benutzt. Die Dissociationskonstante muss stetig sinken, weil wir die Konzentration der freien Ionen falsch, und zwar für die relativ konzentrierteren Lösungen zu hoch ansetzten. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet $C_0$ die Gesamtkonzentration des Salzes, $C_1$ die mit Hilfe des Quotienten $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechnete Konzentration der freien Ionen:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ |
|---|---|---|
| 0·03349 | 0·03037 | 0·2957 |
| 0·01669 | 0·01551 | 0·2038 |
| 0·01114 | 0·01047 | 0·1635 |
| 0·008329 | 0·007885 | 0·1400 |
| 0·006700 | 0·006374 | 0·1246 |
| 0·005569 | 0·005319 | 0·1132 |

Die Zahlen der letzten Kolonne, die konstant sein sollten, sinken rund von 0·3 auf 0·1, d. h. auf den dritten Teil des ursprünglichen Wertes.

Betrachtet man nun, womit man sich gewiss nicht weit von der Wahrheit entfernen wird, das Kaliumchlorid in der $^1/_{600}$-norm. Lösung als vollkommen in seine Ionen gespalten, so können wir für die obigen Lösungen aus den Brüchen $\frac{C_1}{C_2}$ die entsprechenden Konzentrationen der freien Kaliumionen berechnen. Es ergeben sich dann die folgenden Resultate:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ |
|---|---|---|
| 0·03349 | 0·02804 | 0·1443 |
| 0·01669 | 0·01473 | 0·1107 |
| 0·01114 | 0·01015 | 0·1041 |
| 0·008329 | 0·007812 | 0·1181 |
| 0·006700 | 0·006356 | 0·1174 |
| 0·005569 | 0·005338 | 0·1233 |

Scheiden wir die $^1/_{30}$-norm. Lösung aus, für welche die Dissociationskonstante ein klein wenig zu hoch ausfällt, so erhalten wir im Mittel der fünf übrigen Werte für die Dissociationskonstante des Kaliumchlorids: $k = 0{\cdot}1147$.
Die mit Hilfe dieses Mittelwertes berechneten Konzentrationen der Kaliumionen stimmen mit den direkt gefundenen sehr gut überein:

| $C_0$ | $C_1$ ber. | $C_1$ gef. |
|---|---|---|
| 0·01669 | 0·01479 | 0·01473 |
| 0·01114 | 0·01023 | 0·01015 |
| 0·008329 | 0·00780 | 0·00781 |
| 0·006700 | 0·00635 | 0·00636 |
| 0·005569 | 0·00532 | 0·00534 |

Es ist also für Kaliumchloridlösungen von der Verdünnung der fünf angeführten die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes mit grosser Annäherung erwiesen.

Eine weitere Stütze für diese Behauptung können wir aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe gewinnen.

In der nachfolgenden kleinen Tabelle bezeichnet wieder $C_0$ die Gesamtkonzentration des Kaliumchlorids, $C_1$ die mit Hilfe der obigen Dissociationskonstante berechnete Konzentration der Kaliumionen, $E$ (berechnet) die nach der Nernstschen Formel berechnete elektromotorische Kraft des aus der jeweiligen und der $^1/_{300}$-norm. Lösung formierten Konzentrationselements, der die direkt gefundene elektromotorische Kraft gegenüber gestellt ist:

| $C_0$ | $C_1$ | $E$ ber. | $E$ gef. |
|---|---|---|---|
| 0·01669 | 0·01479 | 0·03767 Volt | 0·03806 Volt |
| 0·01117 | 0·01026 | 0·02856 „ | 0·02856 „ |
| 0·00835 | 0·00782 | 0·02180 „ | 0·02175 „ |
| 0·00670 | 0·00635 | 0·01661 „ | 0·01643 „ |
| 0·00335 | 0·00326 | | |

Die berechneten elektromotorischen Kräfte stimmen mit den gefundenen sehr angenähert überein. Für die konzentrierteste Lösung tritt eine grössere Abweichung auf, die aber auch nur 1 Prozent des Wertes beträgt.

## Chlorwasserstoff.

Bezeichnen wir wieder mit $V$ das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammmolekulargewicht Chlorwasserstoff gelöst enthält mit $n_H$ die Überführungszahl des Wasserstoffs, so ergiebt sich nach den Messungen des Herrn Bogdan Folgendes:

| $V$ | $n_H$ |
|---|---|
| 32 | 0·824 |
| 48 | 0·828 |
| 64 | 0·822 |
| 80 | 0·827 |
| 100 | 0·828 |
| 120 | 0·826 |
| | Mittel 0·826 |

Die Überführungszahl ist also für die untersuchten verdünnten Lösungen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler vollkommen konstant.

Auch für die Chlorwasserstoffsäure wurden zwei Reihen von Messungen ausgeführt. Bei der ersten Versuchsreihe diente eine aus der analysierten ca. $^1/_{30}$-norm. Lösung durch Verdünnen hergestellte ca. $^1/_{300}$-norm. Lösung als verdünnteste Lösung. Die molekulare Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in dieser Lösung betrug:

$$C_0 = 0{\cdot}0033293.$$

Die Resultate der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Die von Kohlrausch ermittelten molekularen Leitvermögen der Salzsäure in Lösungen, deren Konzentrationen innerhalb des Konzentrationsintervalles unserer Lösungen liegen, lassen sich mit grosser Annäherung durch die Formel:

$$\mu = 384 - 637\, \eta^{1/3}$$

darstellen:

| $\eta \times 10^3$ | $\mu$ ber. | $\mu$ gef. |
|---|---|---|
| 0·05 | 360·5 | 360·0 |
| 0·03 | 364·2 | 364·0 |
| 0·02 | 366·7 | 367·0 |
| 0·01 | 370·3 | 370·0 |
| 0.005 | 373·1 | 373·0 |
| 0·002 | 376·0 | 376·0 |

Mit Hilfe dieser Formel berechnen sich für unsere Lösungen die molekularen ($\mu$) und spezifischen (k) Leitvermögen sowie die Produkte $UC$ wie folgt:

| | $C_0$ | $\mu$ | $k$ | $UC$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·033298 | 363·5 | 0·012104 | $10{\cdot}36 \times 10^{-5}$ |
| 2. | 0·016647 | 367·7 | 0·006121 | 5·24 „ |
| 3. | 0·011125 | 369·8 | 0·004114 | 3·52 „ |
| 4. | 0·0083083 | 371·1 | 0·003083 | 2·64 „ |
| 5. | 0·0066608 | 372·0 | 0·002478 | 2·12 „ |
| 6. | 0·0033293 | 374·5 | 0·001247 | 1·07 „ |

Daraus ergeben sich unter Benutzung der aus den elektromotorischen Kräften der Konzentrationselemente berechneten Quotienten der Ionenkonzentrationen die folgenden Verhältnisse für die Beweglichkeiten des Wasserstoffions:

$$\frac{U_1}{U_6} = 1{\cdot}062 \qquad \frac{U_4}{U_6} = 1{\cdot}022$$

$$\frac{U_2}{U_6} = 1{\cdot}039 \qquad \frac{U_5}{U_6} = 1{\cdot}016$$

$$\frac{U_3}{U_6} = 1{\cdot}031$$

Tabelle 3.

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·12157 g | | | 0·09164 Volt | |
| 0·12141 „ | 0·99928 | 0·033298 Mol. | 0·09160 „ | |
| 0·12149 „ | | | 0.09167 „ | |
| | | | 0·09159 „ | |
| | | | Mittel 0·09162 „ | 9·1420 |
| 0·060701 „ | | | 0·06420 „ | |
| 0·060704 „ | 0·9990 | 0·016647 Mol. | 0·06436 „ | |
| 0·060857 „ | | | 0·06421 „ | |
| 0·060757 „ | | | 0·06433 „ | |
| | | | Mittel 0·06428 „ | 4·7235 |
| 0·040647 „ | | | 0·04810 „ | |
| 0·040571 „ | 0·99887 | 0·011125 Mol. | 0·04824 „ | |
| 0·040609 „ | | | 0·04824 „ | |
| | | | 0·04813 „ | |
| | | | Mittel 0·04817 „ | 3·2010 |
| 0·030323 „ | | | 0·03661 „ | |
| 0·030333 „ | 0·99881 | 0·0083083 Mol. | 0·03652 „ | |
| 0·030328 „ | | | 0·03662 „ | |
| | | | 0·03660 „ | |
| | | | Mittel 0·03659 „ | 2·4200 |
| | | | 0·02777 „ | |
| | | 0·0066608 Mol. | 0·02778 „ | |
| | | | 0·02779 „ | |
| | | | 0·02778 „ | |
| | | | Mittel 0·02778 „ | 1·9561 |

Die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist also ebenfalls von der Konzentration der Lösung abhängig, und zwar ergiebt sich auch hier, dass dieselbe in konzentrierteren Lösungen grösser ist und mit fallender Konzentration stetig abnimmt. Demzufolge müssen die mit Hilfe des Bruches $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechneten Konzentrationen der Wasserstoffionen wieder zu hoch ausfallen. Dem ist in der That so, wie die Vergleichung der nach Arrhenius berechneten elektromotorischen Kräfte mit den wirklich gefundenen lehrt:

| Konzentration der konzentrierten Lösung | Elektromotorische Kraft berechnet | Elektromotorische Kraft gefunden |
|---|---|---|
| 0·033298 | 0·09411 Volt | 0·09162 Volt |
| 0·016647 | 0·06588 „ | 0·06428 „ |
| 0·011125 | 0·04943 „ | 0·04817 „ |
| 0·0083083 | 0·03749 „ | 0·03659 „ |
| 0·0066608 | 0·02844 „ | 0·02778 „ |

Bei einer zweiten Reihe von Messungen wurde als verdünnteste Lösung eine ca. $^1/_{600}$-norm. Lösung benutzt, welche durch Verdünnen aus der analysierten $^1/_{60}$-norm. Lösung hergestellt war. Die molekulare Konzentration der Salzsäure in dieser Lösung betrug:

$$C_0 = 0·0016653 \text{ Mol.}$$

Die Resultate der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 vereinigt.

Die mit Hilfe der oben gegebenen Interpolationsformel berechneten molekularen und spezifischen Leitvermögen, sowie die Werte für die Produkte $UC$ sind:

| | $C_0$ | $\mu$ | $k$ | $UC$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·033418 | 363·48 | 0·012147 | 10·3924 $\times 10^{-5}$ |
| 2 | 0·016649 | 367·73 | 0·0061224 | 5·2382 „ |
| 3 | 0·011129 | 369·78 | 0·0041151 | 3·5208 „ |
| 4 | 0·0083149 | 371·09 | 0·0030856 | 2·6400 „ |
| 5 | 0·0066859 | 372·00 | 0·0024871 | 2·1280 „ |
| 6 | 0·0055611 | 372·71 | 0·0020727 | 1·7733 „ |
| 7 | 0·0016653 | 376·45 | 0·00062691 | 0·53637 „ |

Demnach ergeben sich die folgenden Werte für die Verhältnisse der Beweglichkeiten:

$$\frac{U_1}{U_7} = 1·080 \qquad \frac{U_4}{U_7} = 1·027$$

$$\frac{U_2}{U_7} = 1·050 \qquad \frac{U_5}{U_7} = 1·022$$

$$\frac{U_3}{U_7} = 1·031 \qquad \frac{U_6}{U_7} = 1·016$$

Tabelle 4.

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·012190 g | | | 0·11972 Volt | |
| 0·012195 „ | 0·99928 | 0·033418 Mol. | 0·11941 „ | |
| 0·012193 „ | | | 0·11957 „ | |
| | | | 0·11949 „ | |
| | | Mittel | 0·11955 „ | 17·9473 |
| 0·060817 „ | | | 0·09230 „ | |
| 0·060713 „ | 0·9990 | 0·016649 Mol. | 0·09242 „ | |
| 0·060763 „ | | | 0·09233 „ | |
| 0·060764 | | Mittel | 0·09235 „ | 9·3045 |
| 0·040636 „ | | | 0·07669 „ | |
| 0·040606 „ | 0·99887 | 0·011129 Mol. | 0·07659 „ | |
| 0·040621 „ | | | 0·07667 „ | |
| | | | 0·07662 „ | |
| | | Mittel | 0·07664 „ | 6·3665 |
| 0·030350 „ | | | 0·06474 „ | |
| 0·030354 „ | 0·99881 | 0·0083149 Mol. | 0·06486 „ | |
| 0·030352 „ | | | 0·06495 „ | |
| | | | 0·06493 „ | |
| | | Mittel | 0·06487 „ | 4·7912 |
| | | 0·0066859 Mol. | 0·05612 „ | |
| | | | 0·05614 „ | |
| | | | 0·05611 „ | |
| | | | 0·05620 „ | |
| | | Mittel | 0·05614 „ | 3·8804 |
| | | 0·0055611 Mol. | 0·04875 „ | |
| | | | 0·04881 „ | |
| | | | 0·04885 „ | |
| | | | 0·04892 „ | |
| | | Mittel | 0·04884 „ | 3·2531 |

Die Beweglichkeit des Wasserstoffions hat also jedenfalls bei der Verdünnung von 300 Litern auf 600 Liter um einen messbaren, wenn auch nicht sehr bedeutenden Betrag abgenommen. Die mit Hilfe des Bruches $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechneten elektromotorischen Kräfte müssen sich demnach noch weiter von den wirklich gefundenen entfernen als in der ersten Versuchsreihe. Das ist auch der Fall:

| Konzentration der konzentrierten Lösung | Elektromotorische Kraft berechnet | Elektromotorische Kraft gefunden |
|---|---|---|
| 0·03342 | 0·12272 Volt | 0·11955 Volt |
| 0·01665 | 0·09435 „ | 0·09235 „ |
| 0·01113 | 0·07791 „ | 0·07664 „ |
| 0·008315 | 0·06598 „ | 0·06487 „ |
| 0·006686 | 0·05706 „ | 0·05614 „ |
| 0·005561 | 0·04951 „ | 0·04884 „ |

Die mit Hilfe des Bruches $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechneten Ionenkonzentrationen geben folgende Dissociationskonstanten:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ |
|---|---|---|
| 0·03342 | 0·03164 | 0·5624 |
| 0·01665 | 0·01595 | 0·3634 |
| 0·01113 | 0·01072 | 0·2226 |
| 0·008315 | 0·008037 | 0·2324 |
| 0·006686 | 0·006479 | 0·2028 |
| 0·005561 | 0·005399 | 0·1799 |

Die „Dissociationskonstante" ergiebt sich demnach für die konzentrierteste Lösung dreimal so gross, als für die verdünnteste.

Machen wir wieder die Voraussetzung, dass die Salzsäure in der $^1/_{600}$-norm. Lösung als vollkommen in ihre Ionen gespaltet betrachtet werden kann, so berechnen sich mit Hilfe der aus den elektromotorischen Kräften hergeleiteten Quotienten $\frac{C_1}{C_2}$ für dieselben Lösungen die folgenden Werte für die Konzentration der Ionen, sowie für die Dissociationskonstante:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ | |
|---|---|---|---|
| 0·03342 | 0·02989 | 0·2531 | |
| 0·01665 | 0·01550 | 0·2088 | Mittel 0·2004 |
| 0·01113 | 0·01060 | 0·2121 | |
| 0·008315 | 0·007979 | 0·1895 | |
| 0·006686 | 0·006462 | 0·1864 | |
| 0·005561 | 0·005418 | 0·2052 | |

Die konzentrierteste Lösung giebt auch hier wiederum einen etwas zu hohen Wert, für die fünf übrigen Lösungen bleibt der Bruch $\frac{C_1^2}{C_0-C_1}$ leidlich konstant, und zwar stellt die Gleichung:

$$\frac{C_1^2}{C_0-C_1} = 0{\cdot}2004$$

die Dissociationsisotherme der Salzsäure sehr angenähert richtig dar, wie aus der Vergleichung der mit diesem Mittelwert berechneten und der wirklich gefundenen Konzentrationen der Wasserstoffionen hervorgeht:

| $C_0$ | $C_1$ ber. | $C_1$ gef. |
|---|---|---|
| 0·01665 | 0·01546 | 0·01560 |
| 0·01113 | 0·01057 | 0·01060 |
| 0·008315 | 0·00800 | 0·00798 |
| 0·006686 | 0·00648 | 0·00646 |
| 0·005561 | 0.00541 | 0·00542 |

Für die bei der ersten Versuchsreihe verwendeten Lösungen berechnen sich mit Hilfe dieser Dissociationskonstante die folgenden Werte für die Konzentration der Wasserstoffionen, sowie für die elektromotorischen Kräfte, der aus den betreffenden Lösungen und der ca. $^1/_{300}$-norm. Lösung formierten Konzentrationselemente:

| $C_0$ | $C_1$ | Elektromotorische Kraft berechnet | Elektromotorische Kraft gefunden |
|---|---|---|---|
| 0·01665 | 0·01545 | 0·06417 Volt | 0·06428 Volt |
| 0·01113 | 0·01057 | 0·04845 „ | 0·04817 „ |
| 0·008308 | 0·00799 | 0·03686 „ | 0·03659 „ |
| 0·006661 | 0·00645 | 0·02800 „ | 0·02778 „ |
| 0·003329 | 0·00328 | · | |

Die kleinen Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen elektromotorischen Kräften liegen hart an der Grenze der Versuchsfehler und dürften auch durch den Umstand zu erklären sein, dass bei den mit Salzsäure ausgeführten Versuchsreihen zwei verschiedene Sätze von Elektroden zur Anwendung kamen. Jedenfalls glaube ich, aus den Resultaten dieser Messungen schliessen zu können, dass die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung auch für Salzsäure mit grosser Annäherung bestätigt ist.

## Natriumchlorid.

Die Überführungszahl des Natriumions in Kochsalzlösungen, welche in $V$ Litern ein Grammmolekulargewicht des Salzes aufgelöst enthalten, beträgt nach den Bestimmungen des Herrn Bogdan:

| | $V$ | $n_k$ |
|---|---|---|
| | 30 | 0·394 |
| | 60 | 0·397 |
| | 90 | 0·396 |
| | 120 | 0·395 |
| Mittel | | 0·3955 |

Ich bemerke, dass die Überführungszahlen sowohl als auch die alsbald zu besprechenden elektromotorischen Kräfte von den Konzentrationselementen mit Lösungen ermittelt wurden, zu deren Bereitung besonders sorgfältig gereinigtes Kochsalz verwendet wurde.

Für die Konzentrationselemente kam als verdünnteste Lösung eine etwa $^1/_{600}$-norm. Lösung zur Verwendung. Dieselbe enthielt im Liter:

0·0016738 Mol. Natriumchlorid.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

| $p$ | $d_4^{18}$ | $C_0$ | $E$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·19580 g | | | 0·05614 Volt | |
| 0·19540 „ | 1·0001 | 0·033439 Mol. | 0·05614 „ | |
| 0·19560 „ | | | 0·05614 „ | |
| | | Mittel | 0·05614 „ | 16·9773 |
| 0·097922 „ | | | | |
| 0·097981 „ | 0·99940 | 0·016734 Mol. | 0·04353 „ | |
| 0·097952 „ | | | 0·04364 „ | |
| | | | 0·04352 „ | |
| | | | 0·04371 „ | |
| | | Mittel | 0·04360 „ | 9·0189 |
| 0·065357 „ | | | | |
| 0·065462 „ | 0·99918 | 0·011172 Mol. | 0·03601 „ | |
| 0·065410 „ | | | 0·03618 „ | |
| | | | 0·03601 „ | |
| | | | 0·03611 „ | |
| | | Mittel | 0·03608 „ | 6·1718 |
| 0·049001 „ | | | 0·03065 „ | |
| 0·048953 „ | 0·99905 | 0·0083642 Mol. | 0·03078 „ | |
| 0·048977 „ | | | 0·03065 „ | |
| | | | 0·03084 „ | |
| | | Mittel | 0·03073 „ | 4·7120 |
| | | 0·0066860 Mol. | 0·02646 „ | |
| | | | 0·02656 „ | |
| | | | 0·02651 „ | |
| | | | 0·02653 „ | |
| | | Mittel | 0·02652 „ | 3·8105 |

Die molekularen Leitvermögen des Kochsalzes lassen sich nach den Messungen von Kohlrausch und Maltby darstellen durch die Interpolationsformel: $\mu = 110{\cdot}75 - 408{\cdot}87\,\eta^{1/3}$.

In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind die direkt gefundenen den mit Hilfe dieser Formel berechneten molekularen Leitvermögen gegenüber gestellt:

| $\eta \times 10^3$ | $\mu$ ber. | $\mu$ gef. |
|---|---|---|
| 0·05 | 95·69 | 95·71 |
| 0·02 | 99·65 | 99·61 |
| 0·01 | 101·94 | 101·95 |
| 0·005 | 103·76 | 103·79 |
| 0·002 | 105·60 | 105·55 |
| 0·001 | 106·66 | 106·48 |

Der Anschluss der Formel an die Beobachtungen ist demnach ein sehr guter.

Sonach berechnen sich für unsere Lösungen die molekularen ($\mu$) und die spezifischen ($k$) Leitvermögen, sowie die Produkte $UC$ wie folgt:

| | $\eta \times 10^3$ | $\mu$ | $k$ | $UC$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·033439 | 97·58 | 0·0032630 | 1·3367 | $\times 10^{-5}$ |
| 2. | 0·016734 | 100·29 | 0·0016783 | 0·68751 | — |
| 3. | 0·011172 | 101·61 | 0·0011352 | 0·46504 | — |
| 4. | 0·0083642 | 102·45 | 0·00085691 | 0·35104 | — |
| 5. | 0·0066860 | 103·05 | 0·00068899 | 0·28225 | — |
| 6. | 0·0016738 | 105·89 | 0·00017724 | 0·072610 | — |

Bilden wir nun wieder die Quotienten:

$$\frac{U_1 C_1}{U_6 C_6}; \quad \frac{U_2 C_2}{U_6 C_6}; \text{ etc.}$$

und dividieren wir dieselben durch die aus den elektromotorischen Kräften der Konzentrationselemente berechneten Quotienten der Ionenkonzentrationen, so erhalten wir für die Quotienten der Beweglichkeiten der Natriumionen die folgenden Werte:

$$\frac{U_1}{U_6} = 1{\cdot}084 \quad \frac{U_4}{U_6} = 1{\cdot}026$$

$$\frac{U_2}{U_6} = 1{\cdot}050 \quad \frac{U_5}{U_6} = 1{\cdot}020$$

$$\frac{U_3}{U_6} = 1{\cdot}038$$

Es ergiebt sich also wiederum, dass das Kation in der konzentrierteren Lösung eine grössere Beweglichkeit hat, und dass diese Beweglichkeit mit fallender Konzentration stetig abnimmt. Demgemäss ist auch für Natriumchlorid der Bruch $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ als Mass für den Dissociationsgrad unbrauchbar. Die mit Hilfe dieses Bruches berechneten Ionenkonzentrationen müssen zu hoch ausfallen, und zwar wird der Fehler ein um so grösserer sein, je konzentrierter die Lösung ist.

Berechnen wir für unsere Lösungen von der Gesamtkonzentration $C_0$ die bezüglichen Ionenkonzentrationen ($C_1$) unter Benutzung des von Kohlrausch und Maltby angegebenen Wertes:

$$\mu_\infty = 108{\cdot}8,$$

so ergiebt sich:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ |
|---|---|---|
| 0·03344 | 0·02999 | 0·2607 |
| 0·01673 | 0·01543 | 0·1830 |
| 0·01117 | 0·01043 | 0·1471 |
| 0·008364 | 0·007876 | 0·1271 |
| 0·006686 | 0·006333 | 0·1136 |

Mit Hilfe von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechnet sich für die Konzentration der Natriumionen in unserer verdünntesten Lösung der Wert:

$$C_1 = 0{\cdot}001629.$$

Unter Benutzung dieses Wertes, sowie der oben angegebenen Konzentrationen der Natriumionen in den einzelnen Lösungen berechnen sich die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationselemente wie folgt:

| Konzentration der konzentrierten Lösung | Elektromotorische Kraft berechnet | Elektromotorische Kraft gefunden |
|---|---|---|
| 0·03344 | 0·05775 Volt | 0·05614 Volt |
| 0·01673 | 0·04457 „ | 0·04360 „ |
| 0·01117 | 0·03681 „ | 0·03608 „ |
| 0·008364 | 0·03124 „ | 0·03073 „ |
| 0·006686 | 0·02692 „ | 0·02652 „ |

Es ergiebt sich also wieder ganz dasselbe wie für Kaliumchlorid und Salzsäure: das Ostwaldsche Gesetz bestätigt sich nicht, da die Dissociationskonstante stetig sinkt; und die mit Hilfe von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechneten elektromotorischen Kräfte fallen viel zu hoch aus.

Machen wir hingegen wieder die Annahme, dass das Kochsalz in der $^1/_{600}$-norm. Lösung vollkommen dissociiert ist, und berechnen wir demgemäss die Konzentration der Natriumionen in den einzelnen Lösungen aus den gefundenen elektromotorischen Kräften der Konzentrationselemente, so ergiebt sich das Folgende:

| $C_0$ | $C_1$ | $\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$ | |
|---|---|---|---|
| 0·03344 | 0·02842 | 0·1609 | |
| 0·01673 | 0·01510 | 0·1398 | Mittel 0·1324 |
| 0·01117 | 0·01033 | 0·1271 | |
| 0·008364 | 0·007887 | 0·1304 | |
| 0·006686 | 0·006378 | 0·1321 | |

Die konzentrierteste Lösung ergiebt wieder eine etwas zu hohe Dissociationskonstante, für die vier verdünnteren Lösungen bestätigt sich hingegen das Ostwaldsche Gesetz mit grosser Annäherung.

Dass der Mittelwert:

$$\frac{C_1^2}{C_0 - C_1} = 0{\cdot}1324$$

die Dissociationsisotherme des Kochsalzes mit grosser Annäherung richtig darstellt, ergiebt die folgende kleine Tabelle:

| $C_0$ | $C_1$ gef. | $C_1$ gef. |
|---|---|---|
| 0·01673 | 0·01510 | 0·01503 |
| 0·01117 | 0·01033 | 0·01036 |
| 0·008364 | 0·00789 | 0·00789 |
| 0·006686 | 0·00638 | 0·00638 |

Es hat sich also für die bisher untersuchten stark dissociierten Elektrolyte ergeben, dass die Beweglichkeit der Ionen in hohem Grade von der Konzentration derselben abhängt, und zwar steigt die Beweglichkeit mit steigender Konzentration.

Ich möchte, um allen Missverständnissen vorzubeugen, den Schluss in eine etwas andere Form kleiden. Da die theoretische Verwertung der Messungsergebnisse mit Hilfe von Formeln bewerkstelligt worden ist, die wir als strenge logische Konsequenzen der Arrheniusschen Theorie der freien Ionen betrachten müssen, so können wir behaupten, dass die besagte Theorie eine konsequente wissenschaftliche „Beschreibung" der Vorgänge bei der Stromleitung in Elektrolyten nur dann ermöglicht, wenn den freien Ionen eine von der Konzentration abhängige, und zwar mit steigender Konzentration steigende Beweglichkeit zugeschrieben wird.

Damit entfällt in weiterer Konsequenz derselben Theorie die Möglichkeit, mit Hilfe der Leitfähigkeit den Dissociationsgrad eines gelösten Elektrolyten zu ermitteln. Die Fehler werden gering sein, so lange die Konzentration der freien Ionen eine geringe ist; also für schwach dissociierte Elektrolyte in mässig verdünnter, für stärker dissociierte Elektrolyte nur in sehr verdünnten Auflösungen. Schon in $^1/_{30}$-norm. Lösungen der von mir durchgemessensn Elektrolyte würden wir mit Hilfe von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ den Dissociationsgrad um etwa 10 % zu hoch bestimmen.

Daher erklärt es sich nun auch, weshalb für schwach dissociierte Elektrolyte das Ostwaldsche Gesetz in seiner allgemein üblichen Form:

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^2}{V\left(1-\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)} = \text{konst.}$$

sich vortrefflich bestätigte, während es für stärker dissociierte Elektrolyte versagte.

Es hat sich nun des weiteren unter der allerdings nicht vollkommen scharf zutreffenden, aber jedenfalls von der Wahrheit nicht allzuweit entfernten Annahme, dass in einer $^1/_{600}$-norm. Lösung die starken Elektrolyte vollkommen dissociiert sind, das Ostwaldsche Gesetz annähernd bestätigt für das Konzentrationsgebiet von etwa $^1/_{60}$- bis $^1/_{180}$-norm. Lösungen. Die $^1/_{30}$-norm. Lösungen gehorchen dem Gesetz nicht, sondern geben eine etwas zu hohe Dissociationskonstante. Das kann verschiedene

Gründe haben. Ich glaube, dass für die $^1/_{30}$-norm. Lösungen die Nernstschen Formeln noch nicht streng gültig sind, da die Überführungszahl sich noch ein wenig bei weiterer Verdünnung ändert.

Alle weiteren Folgerungen, die sich an die dargelegten experimentellen Resultate anknüpfen lassen, will ich für diesmal unterdrücken, um die ohnehin schon etwas lang geratene Abhandlung nicht noch weiter anschwellen zu lassen. Es wird sich bei der bereits in Angriff genommenen Fortsetzung der Untersuchung die passende Gelegenheit finden, auf diese Folgerungen näher einzugehen.

Berlin, April 1900, II. chem. Institut der Universität.

# Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen.

Von

**E. P. Perman** D. Sc. und **G. A. S. Atkinson** B. Sc.[1])

**Ergänzende Mitteilung.**

Die Verfasser bedauern, eine „Pyrochemische Untersuchungen" betitelte Monographie von C. Langer und V. Meyer übersehen zu haben, welche eine Mitteilung von einigen Versuchen über die Dampfdichte des Broms enthält. Ihre Methode bestand im Einleiten eines Gemisches von Bromdampf und Stickstoff in eine mit kapillaren Enden versehene Porzellanröhre, welche sich in horizontaler Lage in einem Ofen befand. Das Brom und der Stickstoff wurden dann durch einen Strom von Kohlendioxyd verdrängt, das Brom durch Kaliumjodidlösung, das Kohlendioxyd durch Kalilösung absorbiert und der Stickstoff gesammelt und gemessen. Die Temperatur wurde durch Verdrängen des Luftinhaltes auf ähnliche Weise bestimmt.

Nach dieser Methode führten Langer und Meyer bei „Zimmertemperatur", 100°, 900° und 1200° Bestimmungen aus. Die einzigen Ergebnisse, welche mit den unserigen vergleichbar sind, sind diejenigen bei 900°. Die Resultate bei dieser Temperatur sind: 5·478, 5·414, 5·433, 5·382, 5·590, im Mittel 5·459 (Luft = 1), oder 78·88 ($H = 1$). Die Verfasser sagen: „Diese Versuche ergaben, dass die Dichte des Bromgases selbst bei einer Verdünnung mit dem elffachen Volum Stickgas bei 900° noch die normale ist."

Der Mittelwert unserer Versuche bei dieser Temperatur ist 78·6 und die aus der Kurve (**33**, 221) abgelesene Dichte 78·8. Diese nahe Übereinstimmung zeigt, dass Langers und Meyers Resultate thatsächlich einen geringen Zerfall bei 900° ergeben. Die Verminderung des Druckes hat anscheinend bei dieser Temperatur einen kleinen Einfluss, da bei dem einen Versuche Langer und Meyer den Bromdampf mit dem elffachen Volum Stickstoff verdünnten, während wir bei un-

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

seren Versuchen durch Verminderung des Druckes von 767 bis 365 mm[1]) keine Abnahme der Dichte beobachteten.

Es soll erwähnt werden, dass Langer und Meyer den Siedepunkt des Broms bei 63° angeben, während wir denselben von Proben besonderer Reinheit sehr nahe gleich 58·9° fanden.

---

[1]) Die (33, 219) in der Fussnote irrtümlich gemachte Bemerkung ist hinfällig; vielmehr ist an der entsprechenden Stelle in der Tabelle für 765·5 — 365·5 — zu setzen. B.

University College, Cardiff.

# Über natürliche und künstliche Stärkekörner.

Von

**H. Rodewald** und **A. Kattein.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

In den Sitzungsberichten der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften **34**, 628 (1899) haben wir gezeigt, wie man Weizenstärke durch Erhitzen mit Jod bis auf 130° in Lösung bringen, sie vom Jod wieder befreien und aus der Stärkelösung die Abscheidung von Körnern bewirken kann. Die erhaltenen Körner geben die Blaufärbung mit Jod und verhalten sich im wesentlichen wie natürliche Stärkekörner. Wir haben inzwischen von den künstlichen Stärkekörnern etwa 150 g rein dargestellt und das Verhalten derselben gegenüber natürlichen Stärkekörnern festzulegen versucht.

Zur Charakteristik verschiedener Stärken dient gewöhnlich die Jodreaktion, das Verhalten zum polarisierten Licht, die Grösse und Form der Körner, das Verhalten beim Quellen. Diese Eigenschaften sind bislang, abgesehen von der Korngrösse, nicht quantitativ gefasst worden, und eine blosse qualitative Charakterisierung genügt nicht. Wir haben deshalb den quantitativen Weg betreten und das Verhalten der verschiedenen Stärken zum Wasser unter Berücksichtigung der mit der Benetzung und Quellung verbundenen Energieänderung festgelegt.

Die Energieänderungen finden ihren Ausdruck in der bei der Benetzung frei werdenden Wärme, der Quellungswärme. Der eine von uns hat früher eine Methode beschrieben[1]), nach der es mit Hilfe des Eiskalorimeters möglich ist, die bei der Quellung auftretende Wärme mit grosser Genauigkeit zu messen. Dieselbe fällt verschieden hoch aus, je nach dem Trockenzustand, in dem sich die Stärke befindet. Variiert man den Wassergehalt der Stärke durch Austrocknen, so kann man die zu verschiedenen Wassergehalten gehörenden Quellungswärmen nach der zitierten Methode messen und so eine Kurve konstruieren, die als Abscissen den Wassergehalt (auf 100 Teile trockener Stärke)

---

[1]) H. Rodewald, Thermodynamik der Quellung: Diese Zeitschrift **24**, 196 (1897).

und als Ordinaten die Quellungswärme in Kal., bezogen auf das Gramm tockener Stärke, wiedergiebt. Diese Kurve, die als die Kurve der Benetzungsenergie bezeichnet werden mag, hat einen gesetzmässigen Verlauf. Sie lässt sich stets durch eine Gleichung ausdrücken von der Form: $cw = \log(r_0 + i) - \log(r + i)$,
in der $r_0$ die Quellungswärme der völlig trockenen Stärke, $r$ die Quellungswärme der Stärke mit dem Wassergehalt $w$ bedeutet, und $c$ und $i$ Konstanten sind[1]).

Wir haben nun für eine Reihe von natürlichen Stärken durch zahlreiche genaue Messungen die Konstanten in der Gleichung bestimmt, wobei sich herausgestellt hat, dass sich die natürlichen Stärken in ihrem Verhalten gegen Wasser von Null Grad erheblich voneinander unterscheiden.

Auch die künstlich hergestellten Stärkekörner sind mit in Untersuchung gezogen und zeigen in ihrem Verhalten keine grösseren Abweichungen als die natürlichen Stärkekörner unter einander.

Ferner wurde eine als Amylum solubile von E. Merck in Darmstadt bezogene Stärke mit in Arbeit genommen, die sich durch bis zur Lösung gehende Verkleisterung auszeichnet und nach Angabe der Firma aus Kartoffelstärke durch Erhitzen derselben mit Glycerin auf eine bestimmte Temperatur, durch Filtrieren und Ausfällen mit Alkohol dargestellt wird. Diese Stärke ist also eine durch Erhitzen mit Glycerin veränderte natürliche Stärke.

Wir lassen zunächst die Resultate der Messungen folgen, indem wir betreffs der Messungsmethode auf die erwähnte Arbeit verweisen.

Wenn die nebenstehenden Zahlen für jede Stärke, und zwar der Wassergehalt als Abscissen, die zugehörige Quellungswärme als Ordinaten aufgetragen werden, so lassen sich die Punkte durch eine Kurve verbinden, die die vorhin erwähnte Gesetzmässigkeit zum Ausdruck bringt.

Um in der Formel:

$$cw = \log(r_0 + i) - \log(r + i)$$

die Konstante $i$ zu berechnen, nimmt man aus der gezeichneten Kurve drei voneinander in gleichem Abstand gelegene Punkte der Abscissenaxe nebst den dazu gehörigen Ordinaten. Sind diese für den Wassergehalt:

$$w_0 = r_0,$$
$$w_1 = r_1,$$
$$w_2 = r_2,$$

[1]) Über die Ableitung dieser Gleichung sehe man die nachfolgende Abhandlung von H. Rodewald: Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen.

| Reisstärke | | Weizenstärke | | Marantastärke | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g | Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g | Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g |
| 0 | 28·61 | 0·19 | 28·46 | 0 | 29·52 |
| 1·44 | 24·22 | 0·23 | 28·11 | 2·00 | 24·71 |
| 3·19 | 20·55 | 1·57 | 24·42 | 4·64 | 19·34 |
| 5·02 | 16·86 | 2·39 | 22·60 | 7·29 | 14·82 |
| 9·53 | 10·28 | 2·77 | 21·38 | 9·87 | 11·61 |
| 10·42 | 8·906 | 3·23 | 20·97 | 12·78 | 8·356 |
| 12·13 | 7·280 | 4·58 | 18·19 | 15·18 | 6·369 |
| 15·97 | 4·324 | 5·91 | 15·82 | 17·15 | 4·911 |
| 19·95 | 2·246 | 6·27 | 15·17 | 20·86 | 2·961 |
| 26·90 | 0·568 | 8·16 | 12·43 | 23·20 | 2·010 |
| | | 9·95 | 10·28 | 27·70 | 0·872 |
| | | 11·65 | 8·43 | 31·60 | 0·365 |
| | | 12·97 | 7·37 | | |
| | | 15·68 | 5·21 | | |
| | | 17·48 | 3·95 | | |
| | | 18·43 | 3·54 | | |
| | | 19·52 | 2·91 | | |
| | | 25·29 | 1·13 | | |
| | | 29·22 | 0·503 | | |
| | | 36·51 | 0·129 | | |

| Amylum solubile (*Merck*) | | Kartoffelstärke | | Künstliche Stärke | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g | Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g | Wasser auf 100 Teile | Kal. pro g |
| 0 | 31·71 | 0 | 32·68 | 0 | 33·39 |
| 1·73 | 27·29 | 1·22 | 29·17 | 0 | 33·19 |
| 5·20 | 20·30 | 4·17 | 23·01 | 0·26 | 32·90 |
| 8·14 | 15·93 | 7·55 | 17·88 | 1·36 | 29·15 |
| 15·31 | 8·586 | 9·62 | 15·21 | 2·36 | 26·51 |
| 19·72 | 5·619 | 14·36 | 10·66 | 3·47 | 24·92 |
| 22·77 | 4·191 | 17·44 | 7·916 | 4·24 | 22·93 |
| | | 21·90 | 5·157 | 5·49 | 21·10 |
| | | 28·09 | 2·480 | 9·61 | 15·22 |
| | | 31·62 | 1·540 | 9·78 | 14·90 |
| | | | | 12·12 | 12·35 |
| | | | | 12·28 | 12·22 |
| | | | | 17·16 | 7·958 |
| | | | | 24·03 | 3·812 |
| | | | | 31·35 | 1·253 |
| | | | | 38·11 | 0·509 |

so ergiebt sich mit der Bedingung, dass $w_1 - w_0 = w_2 - w_1$ ist, für:

$$i = \frac{r_1^2 - r_0 \cdot r_2}{r_0 + r_2 - 2r_1}.$$

Wir haben mit Hilfe von graphischen Darstellungen für die verschiedenen Stärken die Konstanten in der Formel so bestimmt, dass sich die Gleichungen möglichst genau an die thatsächlichen Beobachtungen, anschliessen. Es ergeben sich für die untersuchten Stärken folgende

Gleichungen:

| | |
|---|---|
| Reisstärke: | $\log(r + 2{\cdot}53) = 1{\cdot}4934 - 0{\cdot}0407\, w.$ |
| Weizenstärke: | $\log(r + 1{\cdot}39) = 1{\cdot}4796 - 0{\cdot}04231\, w.$ |
| Marantastärke: | $\log(r + 2{\cdot}49) = 1{\cdot}5087 - 0{,}0371\, w.$ |
| Amylum solubile: | $\log(r + 1{\cdot}01) = 1{\cdot}5148 - 0{\cdot}0349\, w.$ |
| Kartoffelstärke: | $\log(r + 2{\cdot}94) = 1{\cdot}5398 - 0{\cdot}02889\, w.$ |
| Künstliche Stärke: | $\log(r + 2{\cdot}95) = 1{,}5453 - 0{\cdot}0298\, w.$ |

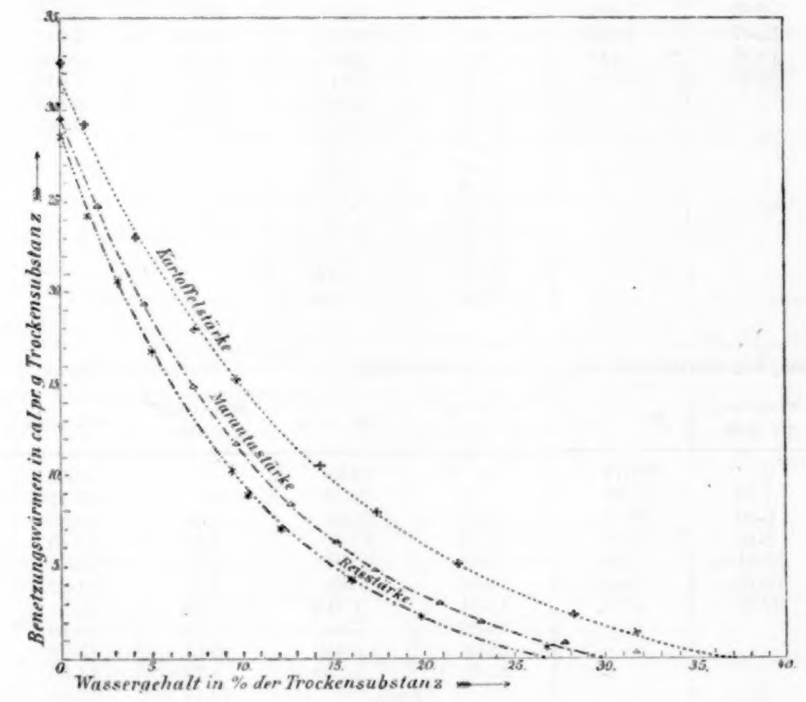



Fig. 1.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass sich sämtliche sechs Stärken verschieden verhalten. Um den Nachweis zu führen, dass die berechneten Formeln gut an die Bestimmungen anschliessen, haben wir für jede Stärke die durch die Formeln gegebenen Kurven graphisch dargestellt und die Bestimmungen selbst an den ihnen zukommenden Stellen angetragen (Fig. 1, 2). Hier zeigte sich nun ein vorzüglicher Anschluss über die ganze Länge der Kurve mit Ausnahme der für den Wassergehalt Null geltenden Ordinate bei der Kartoffelstärke und der künstlichen Stärke. Bei beiden fallen die Quellungswärmen etwas zu hoch, bei der Kartoffelstärke 3·0, bei der künstlichen Stärke 3·8 %.

Diese Abweichungen können nicht auf Messungsfehler zurückgeführt werden, sondern sind bereits als Abweichungen von der Gesetzmässigkeit anzusehen. Ferner findet sich bei allen Stärken am unteren Ende der Kurve eine einseitige Abweichung der Quellungswärme. Dort, wo nach den Gleichungen die Quellungswärme Null werden muss, ergiebt sich regelmässig noch eine geringe Wärmeentwickelung, die wohl ihren Grund in kapillaren Erscheinungen, die sich in den zwischen den Stärkekörnern liegenden Hohlräumen abspielen, haben dürfte. Wenn die Stärke in Wassergas mit Wasser völlig gesättigt ist, so bilden sich zwischen den Körnern Menisken, die sich strecken müssen, wenn sich das evakuierte Quellfläschchen im Kalorimeter voll Wasser saugt, daher die Wärmeentwickelung.

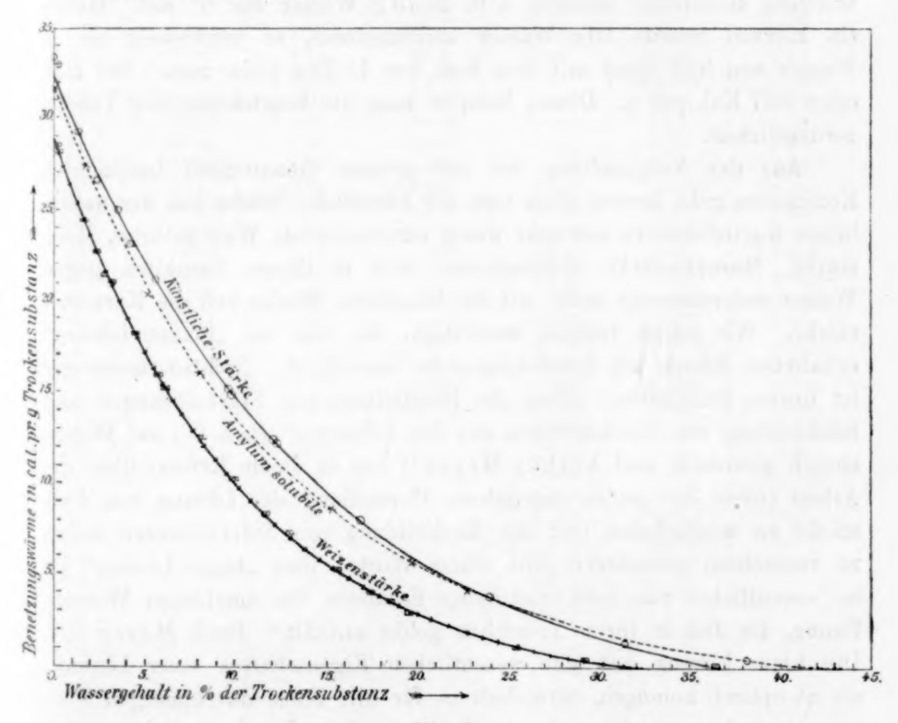



Fig. 2.

Setzt man in den Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen der Quellungswärme $r$ und dem Wassergehalt $w$ angeben, $r = o$ und löst die Gleichungen nach $w$ auf, so erhält man die nachstehenden Werte für:

| | |
|---|---|
| Reisstärke | $w = 26{\cdot}79\%$ |
| Weizenstärke | $= 31{\cdot}63$ |

| | | |
|---|---|---|
| **Marantastärke** | = | 29·99% |
| *Amylum solubile* | = | 43·44 |
| Kartoffelstärke | = | 37·10 |
| Künstliche Stärke | = | 36·12 |

Die Stärken unterscheiden sich also auch nach den Wassermengen, die sie bei 0° aufnehmen, recht erheblich. Bei der künstlichen Stärke liegt diese Wassermenge aber durchaus innerhalb der Grenzen, die auch bei den natürlichen Stärken vorkamen. Sie ist in ihrem Verhalten gegen Wasser der Kartoffelstärke äusserst ähnlich.

Zur bequemeren Benutzung der Formeln über die Quellungswärmen haben wir mit ihnen eine Tabelle berechnet, die die Quellungswärmen als Funktion des Wassergehaltes der Stärken enthält. 100 g völlig trockene Reisstärke nahmen z. B. 26·79 g Wasser bei 0° auf. Haben sie hiervon bereits 10 g Wasser aufgenommen, so entwickeln sie in Wasser von Null Grad mit dem Rest von 16·79 g (oder mehr) 967 Kal. oder 9·67 Kal. pro g. Dieses Beispiel mag die Einrichtung der Tabelle verdeutlichen.

Aus der Vergleichung der mit grosser Genauigkeit bestimmten Konstanten geht hervor, dass sich die künstliche Stärke von der natürlichen Kartoffelstärke nur sehr wenig unterscheidet; Weizenstärke, Reisstärke, Marantastärke unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Wasser untereinander mehr, als die künstliche Stärke und die Kartoffelstärke. Wir waren deshalb berechtigt, die aus der „blauen Lösung" erhaltenen Körner als Stärkekörner zu bezeichnen. Nichtsdestoweniger ist unsere Publikation „über die Herstellung von Stärkelösungen und Rückbildung von Stärkekörnern aus den Lösungen" (a. a. O.) auf Widerspruch gestossen, und Arthur Meyer[1]) hat in einem Referat über die Arbeit (ohne die genau angegebene Herstellung der Lösung von Jodstärke zu wiederholen und die Rückbildung von Stärkekörnern selbst zu versuchen) geäussert: „Mit einem Worte, ihre „blaue Lösung" ist im wesentlichen eine sehr feintröpfige Emulsion von amylosiger Wasserlösung, die Jod in ihren Tröpfchen gelöst enthält." Doch Meyer irrt. Die blaue Lösung hat alle wesentlichen Eigenschaften einer Lösung: sie ist optisch homogen, entwickelt in für alle Salze durchlässigen Pergamentmembranen dauernd einen osmotischen Druck und hat dementsprechend gegen Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung und eine Siedepunktserhöhung.

Aus der blauen Lösung fällt durch Kochsalzlösung ein flockiger blauer Niederschlag. Um den osmotischen Druck der blauen Jodstärke-

[1]) Botanische Zeitung 57, Nr. 24, 372 (1899).

| Wassergehalt auf 100 Teile Trockensubstanz | Quellungswärme $r$, bezogen auf 1 g Trockensubstanz bei 0° mit Wasser im Überschuss in Kal. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Reisstärke | Weizenstärke | Marantastärke | Amylum solubile | Kartoffelstärke | Künstliche Stärke |
| 0 | 28·62 | 28·78 | 29·77 | 31·71 | 31·71 | 32·15 |
| 1 | 25·83 | 25·96 | 27·13 | 29·18 | 29·49 | 29·82 |
| 2 | 23·29 | 23·43 | 24·70 | 26·75 | 27·40 | 27·65 |
| 3 | 20·99 | 21·13 | 22·48 | 24·70 | 25·45 | 25·62 |
| 4 | 18·88 | 19·03 | 20·44 | 22·71 | 23·62 | 23·73 |
| 5 | 16·96 | 17·14 | 18·56 | 20·89 | 21·91 | 21·96 |
| 6 | 15·22 | 15·43 | 16·83 | 19·19 | 20·31 | 20·31 |
| 7 | 13·63 | 13·87 | 15·25 | 17·63 | 18·81 | 18·76 |
| 8 | 12·19 | 12·45 | 13·80 | 16·19 | 17·41 | 17·32 |
| 9 | 10·87 | 11·15 | 12·47 | 14·87 | 16·10 | 15·97 |
| 10 | 9·67 | 10·00 | 11·24 | 13·64 | 14·87 | 14·72 |
| 11 | 8·58 | 8·94 | 10·12 | 12·51 | 13·72 | 13·55 |
| 12 | 7·59 | 7·99 | 9·08 | 11·46 | 12·66 | 12·45 |
| 13 | 6·68 | 7·11 | 8·14 | 10·50 | 11·65 | 11·43 |
| 14 | 5·857 | 6·33 | 7·267 | 9·61 | 10·72 | 10·48 |
| 15 | 5·107 | 5·61 | 6·468 | 8·792 | 9·83 | 9·59 |
| 16 | 4·423 | 4·96 | 5·734 | 8·034 | 9·01 | 8·75 |
| 17 | 3·781 | 4·37 | 5·061 | 7·337 | 8·24 | 7·98 |
| 18 | 3·235 | 3·82 | 4·443 | 6·692 | 7·52 | 7·26 |
| 19 | 2·719 | 3·35 | 3·875 | 6·098 | 6·848 | 6·580 |
| 20 | 2·249 | 2·91 | 3·353 | 5·548 | 6·218 | 5·948 |
| 21 | 1·822 | 2·52 | 2·875 | 5·042 | 5·629 | 5·358 |
| 22 | 1·433 | 2·15 | 2·436 | 4·575 | 5·077 | 4·807 |
| 23 | 1·078 | 1·81 | 2·033 | 4·143 | 4·561 | 4·293 |
| 24 | 0·756 | 1·53 | 1·663 | 3·745 | 4·078 | 3·813 |
| 25 | 0·461 | 1·26 | 1·323 | 3·378 | 3·626 | 3·364 |
| 26 | 0·194 | 1·01 | 1·010 | 3·040 | 3·024 | 2·945 |
| 27 | | 0·789 | 0·724 | 2·727 | 2·808 | 2·554 |
| 28 | | 0·587 | 0·460 | 2·438 | 2·438 | 2·190 |
| 29 | | 0·408 | 0·219 | 2·172 | 2·091 | 1·848 |
| 30 | | 0·238 | | 1·926 | 1·768 | 1·530 |
| 31 | | 0·088 | | 1·700 | 1·464 | 1·233 |
| 32 | | | | 1·490 | 1·181 | 0·955 |
| 33 | | | | 1·298 | 0·916 | 0·697 |
| 34 | | | | 1·119 | 0·668 | 0·455 |
| 35 | | | | 0·954 | 0·435 | 0·229 |
| 36 | | | | 0·803 | 0·218 | 0·018 |
| 37 | | | | 0·663 | 0·014 | |
| 38 | | | | 0·534 | | |
| 39 | | | | 0·414 | | |
| 40 | | | | 0·304 | | |
| 41 | | | | 0·204 | | |
| 42 | | | | 0·109 | | |
| 43 | | | | 0·023 | | |

lösung bestimmen zu können, musste sie frei von Zuckerarten gemacht werden, und dazu wurde das Verhalten gegen Kochsalzlösung benutzt. Die Jodstärkelösung wurde im grossen Massstabe (etwa 10 Liter) mit Kochsalzlösung gefällt. Der flockige Niederschlag setzte sich von einem Tag zum anderen so weit ab, dass er nur höchstens $^1/_5$ der Flüssigkeit

einnahm, so dass $^4/_5$ der Lösung klar abgehebert werden konnte. Durch Auffüllen mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen löste sich der Niederschlag völlig klar auf, und durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung wurde er wieder gefällt. Es war also möglich, auf dem angegebenen Wege die Jodstärke von allen Zuckerarten, die sich vielleicht beim Erhitzen der Stärke mit Jodjodkaliumlösung gebildet haben konnten, zu befreien, und dies ist geschehen, indem die beschriebene Fällung und Auflösung zwölfmal wiederholt wurde. Wir hatten für die Herstellung einer zuckerfreien Jodstärkelösung 90 g Weizenstärke in Arbeit genommen und mit Jodjodkaliumlösung im Autoklaven auf 130° erhitzt, dann abfiltriert und den noch unlöslichen Rückstand durch viel Wasser gelöst. In der Lösung erhielten wir ungefähr 25 g trockene Jodstärke. Nehmen wir an, dass die Differenz von 65 g Stärke völlig in Zucker verwandelt worden ist, so konnte infolge der beschriebenen Dekantation in dem schliesslich erhaltenen Niederschlag nur noch höchstens $65.\left(\frac{1}{5}\right)^{12}$ g Zucker enthalten sein, die sich schliesslich auf $^3/_4$ Liter Lösung verteilten. Die Konzentration im Liter der Lösung in Bezug auf Zucker konnte also höchstens sein $65\left(\frac{1}{5}\right)^{12}\cdot\frac{4}{3}$. Nimmt man an, dass der gebildete Zucker das Molekulargewicht von Traubenzucker hatte, so konnte die Lösung infolge der Verunreinigung mit Zucker höchstens einen osmotischen Druck von 0·0005 mm Wasser entwickeln, wie sich nach bekannten Formeln aus den angegebenen Daten berechnet.

Um ferner die Lösung kochsalzfrei zu machen, wurde sie auf Pergamentmembranen in destilliertes Wasser gestellt und das Wasser so oft erneuert, wie sich noch Chlorreaktion zeigte. Das Befreien von Kochsalz geht auf diesem Wege langsam vor sich, ist aber auch durchaus nicht vollkommen nötig.

Die schliesslich zu osmotischen Versuchen verwendete Lösung ergab bei der Analyse folgende Daten. Beim Eintrocknen im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht hinterliess sie 3·341 % Trockensubstanz. Wurde sie vor dem Eintrocken so lange gekocht, bis alles Jod entwichen war, so hinterliess sie 2·873 % Trockensubstanz. Daraus berechnet sich ein Jodgehalt der Trockensubstanz von 14·01 %. Die jodfreie Trockensubstanz hinterliess beim Veraschen bei ganz schwacher Rotglut 0·0197 g Asche, die der Hauptmenge nach aus Kochsalz bestand, das ist auf die ursprünglich angewendete Lösung von 20·9173 g bezogen 0·0942 %.

Eine Kochsalzlösung von 0·1 % würde in einer undurchlässigen Membran bei 20° einen osmotischen Druck, der einer Wasser-

säule von 4216 mm das Gleichgewicht halten würde, entwickeln, ohne Rücksicht auf die Dissociation, mit Berücksichtigung also beinahe das Doppelte. Da die Jodstärkelösung nahezu so viel Kochsalz enthalten konnte, so musste eine Membran angewandt werden, die für Kochsalz völlig durchlässig war.

Wir probierten Pergament- und Kollodiummembranen, die in folgender Art über einen Trichter mit abgeschliffenem Rand gespannt wurden. Der Trichter wurde mit der weiten Öffnung auf die auf einer Spiegelplatte liegende Membran gestülpt, der Rand der Membran nach oben gebogen und mit einem Glasring, der etwas weiter war als die obere Öffnung des Trichters, umgeben. Nachdem die Membran so zurecht geschnitten worden war, dass ihr Rand nicht aus dem Glasring herausragte, wurde der Zwischenraum zwischen Glasring und Trichter mit einem geschmolzenen Kitt aus Wachs und Kolophonium ausgegossen. Dadurch wurde der Rand der Membran völlig in Wachskitt gefasst, der sowohl mit dem Glasring wie mit dem Trichter fest verbunden war. Die Spiegelplatte verhinderte das Weiterfliessen des Kittes, da Glasring und Trichter abgeschliffen waren und dicht auf der Spiegelplatte auflagen. Nachdem der Kitt erkaltet ist, wärmt man die Spiegelplatte von unten her an, bis sich der Trichter mit der Membran abnehmen lässt. Man erzielt so einen durchaus exakten Verschluss. In die Röhre des Trichters war eine Kapillarröhre eingeschliffen, die der Druckmessung diente. Die kapillare Steighöhe der Jodstärkelösung in dieser Röhre wurde gemessen und von der Druckmessung in Abzug gebracht. Die gesamte Anordnung des Versuchs geht aus der Photographie, Fig. 3, hervor (das Lineal *a* mit der Schraube darin dient zur Messung des Abstandes zwischen Glasplatte und Wasseroberfläche). Derartige Apparate wurden beschickt mit $^1/_{10}$ $^0/_0$iger Kochsalzlösung und mit der Jodstärkelösung.

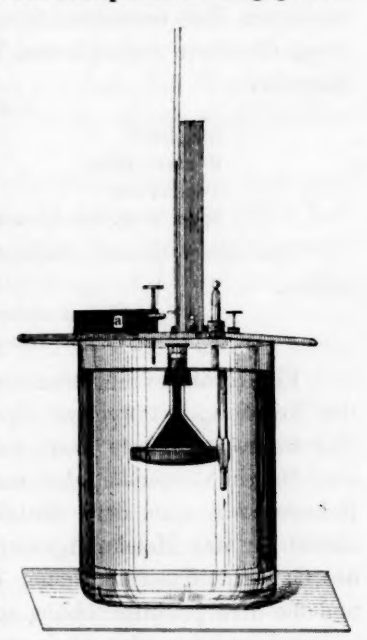


Fig. 3.

Die Kochsalzlösung erzeugte bei Zimmertemperatur in 1—2 Tagen eine Steighöhe in der Kollodiummembran von 70—100 mm, in der

Pergamentmembran von 300—400 mm. Der Druck ging in beiden Fällen ziemlich schnell zurück, und nach ungefähr 14 Tagen bis 3 Wochen hatte sich die Flüssigkeitssäule auf die kapillare Steighöhe eingestellt.

Die Jodstärkelösung stieg in der Pergamentmembran zunächst rasch bis auf etwa 280 mm, um dann fortwährend aber sehr langsam zu sinken.

In der Kollodiummembran kam der Druck sehr langsam zur Entwickelung, vermutlich, weil sie für Kochsalz durchlässiger ist als Pergament.

Nach $4^1/_3$ Monat war die Lösung in der Kollodiummembran nach und nach gestiegen und schwankte in ihrem Stand nur nach der Temperatur. In der Pergamentmembran war sie nach und nach gefallen und schwankte ebenfalls nur nach der Temperatur. Die nach der angegebenen Zeit erreichten Steighöhen, nach Abzug der kapillaren Steigung, die ihnen zugeordneten Temperaturen und Konzentrationen waren folgende:

| | Kollodiumosmometer | Pergamentosmometer |
|---|---|---|
| Steighöhe | 176·4 mm | 217·5 mm |
| Konzentration | 2·914% | 3·341% |
| Temperatur | 15·2° | 15·0° |
| Spez. Gew. der Lösung | 1·010 | 1·0141 |

Aus diesen Daten berechnet sich das Molekulargewicht der Jodstärke:

| | |
|---|---|
| Kollodiummembran | 39680 |
| Pergamentmembran | 36740 |

Eine grössere Übereinstimmung ist wegen der starken Reibung und der Trägheit, mit welcher die Einstellung erfolgt, nicht zu erreichen. Der wahrscheinlichste Wert liegt in der Mitte, da die Einstellung das eine Mal in steigender, das andere Mal in fallender Richtung erfolgte. Nehmen wir eine dem Mittel nahe liegende abgerundete Zahl mit 38000 für das Molekulargewicht der Jodstärke an, so berechnet sich die Gefrierpunktserniedrigung der 3·341 %igen Lösung zu 0·0001627° und die Siedepunktserhöhung zu 0·0004571°. Hieraus ersieht man, dass es zwecklos wäre, eine Siedepunktserhöhung u. s. w. bestimmen zu wollen, da die zu erwartenden Zahlen die Fehlergrenzen nicht übersteigen.

Aus den hier mitgeteilten Versuchen folgt mit Sicherheit, dass wir eine Lösung von Jodstärke hergestellt haben und nicht eine Emulsion, wie Arthur Meyer meint.

Wird die beschriebene Lösung gekocht, so entweicht das Jod, und man erhält eine völlig klare Stärkelösung, aus der sich beim Erkalten

die künstlichen Stärkekörner ausscheiden. Es ist gern möglich, dass diese Gebilde bereits von Jaquelin (1840) und später von Bütschli, wie Meyer erwähnt, beobachtet worden sind, aber sie sind jedenfalls nicht so genau charakterisiert, wie es hier geschehen ist, denn das setzt die Reindarstellung in grösserer Menge voraus.

Aus dem Molekulargewicht der Jodstärke, die 14·01% Jod enthielt, berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Stärke nach Abspaltung des Jods zu 32700. Es ist aber wahrscheinlich, dass beim Ausscheiden der Stärkekörner aus der Lösung eine Association der Moleküle stattfindet. Wir glauben nicht, dass die Stärkemoleküle unter sich gleich sind. Wir fassen den bestimmten Wert als einen Mittelwert auf. Beim Ausscheiden der Stärkekörner tritt eine weitergehende Association der Moleküle auf, die zur Folge hat, dass die einmal gebildeten Körner in Wasser unlöslich sind und die Eigenschaften der Quellung zeigen, ähnlich wie Kartoffelstärke. Auch gegen polarisiertes Licht reagieren die künstlichen Stärkekörner wie Kartoffelstärke, aber weit schwächer. Dies erklären wir uns durch die Annahme, dass die Moleküle der künstlichen Stärke gleichartiger unter sich in der Grösse sind, als diejenigen der Kartoffelstärke.

Die künstlichen Stärkekörner zeigen von den natürlichen aber auch gewisse Unterschiede, die besonders in dem Verhalten gegen Alkali hervortraten. Dünne Natronlauge quellt zunächst die künstlichen Stärkekörner zu Kleister, konzentriertere Natronlauge löst sie zur völlig klaren Lösung.

In Natronlauge, deren Konzentration 3·18% *NaOH* betrug, wurde so viel künstliche Stärke aufgelöst, dass in 100 Volumteilen 7·017 Gewichtsteile enthalten waren. Diese Lösung ging glatt durch das Filter, war wasserhell und drehte die Polarisationsebene des Lichts stark nach rechts. $[\alpha]_D$ ergab sich in dieser Lösung zu 154·5°. Wurde diese Lösung mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so ergab sich $[\alpha]_D$ zu 158·6°, wurde sie dagegen mit einem gleichen Volumen Natronlauge von 3·18% verdünnt, so war $[\alpha]_D = 149{\cdot}4°$. Hieraus ersieht man, dass das Natriumhydroxyd die Drehung herabmindert, und dass die spezifische Drehung von der Verdünnung nicht ganz unabhängig ist, denn die Differenzen liegen durchaus ausserhalb der Messungsfehler. Die Drehung wurde bei Zimmertemperatur von 17—20° bestimmt.

Wurde die 7,017%ige Lösung gekocht, so färbte sie sich goldgelb und reduzierte Fehlingsche Lösung sehr stark. Wurde die mit einem gleichen Teil Wasser verdünnte Lösung mit Fehlingscher Lösung gekocht, so reduzierte sie zunächst nicht. Erst nach längerem

Kochen entstand eine sehr geringe Kupferoxydulabscheidung, die der gelösten Menge durchaus nicht entsprach. Die in Natronlauge gelöste künstliche Stärke reduziert also nicht, geht aber durch Kochen mit stärkeren Alkalien unter Gelbfärbung in eine reduzierende Substanz über.

Amylum solubile löst sich ebenfalls leicht in Alkalien. Es wurde zum Vergleich eine Lösung mit gleichem Natrongehalt wie bei der künstlichen Stärke und der Konzentration von 7·004% hergestellt. In dieser Lösung ergab sich $[\alpha]_D = 167{\cdot}5^0$, also $13^0$ höher als die künstliche Stärke unter vergleichbaren Umständen. Wurde die Lösung hier mit einem Volumen Wasser verdünnt, so war $[\alpha]_D = 168{\cdot}0\%$, hatte sich also kaum verändert, dagegen mit einem gleichen Volumen Natronlauge verdünnt erhielten wir für $[\alpha]_D = 163{\cdot}3^0$. Es macht sich also die deprimierende Wirkung des Alkali auch hier geltend.

Die spezifische Drehung des Amylodextrins giebt Tollens[1]) zu $194{\cdot}8^0$ an, doch ist dieser Wert wohl nicht direkt mit unseren Zahlen vergleichbar, wegen des Natrongehalts unserer Lösungen.

Gegen Fehlingsche Lösung verhält sich Amylum solubile ganz wie die künstliche Stärke.

Wird die 7%ige Lösung der künstlichen Stärke mit Salzsäure angesäuert, so fällt nach kurzer Zeit ein weisser, kleisterartiger Niederschlag, der die Flüssigkeit fast breiartig macht. Die Fällung ist nicht vollständig, denn verdünnt man mit Wasser und filtriert, so entsteht durch Jod in dem klaren Filtrat intensive Blaufärbung. Amylum solubile fällt durch Ansäuern aus der gleichen Lösung nicht.

Endlich haben wir noch das spezifische Gewicht der künstlichen Stärke unter Wasser bestimmt und auf die Trockensubstanz bezogen. Bei Null Grad ergab sich 1·661, während die Weizenstärke, aus der die künstliche Stärke gewonnen worden war, unter gleichen Umständen 1·6427 zeigte. Die Differenz liegt ausserhalb der Messungsfehler.

Fassen wir die Charakteristik der künstlichen Stärke zusammen, so können wir sagen, dass sie alle wesentlichen Eigenschaften der natürlichen Stärke, wenn auch in verändertem Masse, besitzt: Die Kurve der Benetzungsenergie weicht von derjenigen der natürlichen Stärken nicht mehr ab, als diese Kurven für die natürlichen Stärken untereinander verschieden sind. Sie giebt die Jodreaktion wie die natürlichen Stärken. Sie besitzt Körnerform. Die Körner sind doppelbrechend. In Natronlauge lösen sie sich vollständig auf und drehen in der Lösung die Polarisationsebene wie angegeben. Auch die natürliche Stärke dreht,

---

[1]) Handbuch der Kohlehydrate, Seite 187. Breslau 1888.

wenn sie in Natronlauge aufgelöst wird. Um möglichst vergleichbare Werte zu haben, behandelten wir natürliche Kartoffelstärke mit der 3·18%igen Natronlauge. Nach zweitägigem Stehen unter dieser Lauge war bei einer gewichtsprozentischen Konzentration von 0·976% die Masse so klar geworden, dass sie sich im 10cm Rohr polarisieren liess. Das spezifische Gewicht der etwas dickflüssigen Lösung war 1·036, die Ablenkung = 1·665° im Mittel aus vielen gut übereinstimmenden Beobachtungen. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = 165°$. Dieser Wert liegt demjenigen für künstliche Stärke sehr nahe, doch stimmt er nicht innerhalb der Fehlergrenzen. Um genau vergleichbare Werte zu haben, wurde die Lösung der künstlichen Stärke mit Natronlauge so weit verdünnt, dass die Konzentration sowohl in Bezug auf Alkali wie auf Stärke genau mit der vorigen Alkali-Kartoffelstärke-Lösung gleich war. Die Polarisation ergab $[\alpha]_D = 148°$. Die spezifische Drehung der Kartoffelstärke-Alkali-Lösung war also 17° höher als diejenige der künstlichen Stärke. Wenn Marantastärke genau wie die Kartoffelstärke behandelt wurde, erhielten wir für $[\alpha]_D = 172°$. Der Versuch, Reisstärke in ähnlicher Weise zu polarisieren, misslang, weil die Lösung mit Alkali sich nicht genügend klärte.

Auch in Bezug auf die Verkleisterung verhält sich die künstliche Stärke abweichend von der natürlichen: sie verkleistert schwerer, d. h. erst nach längerem Kochen. Die Körner zerfallen dabei, teilweise gehen sie in Lösung. Beim Erkalten tritt eine körnige Ausscheidung ein, die sich absetzt und sich abfiltrieren lässt. Das klare Filtrat giebt mit Jod Blaufärbung. Ähnlich ist das Verhalten beim Erhitzen im Autoklaven auf 120°. Die durch Kochen zersprengten Körner kleben nicht.

Mikroskopisch unterscheiden sich die künstlichen Stärkekörner von den natürlichen dadurch, dass sie keine Schichtung zeigen, weder direkt, noch nach dem Behandeln mit Speichel.

Trotz aller dieser Abweichungen sind wir nicht im Zweifel darüber, dass hier ein Körper vorliegt, der zur Stärkegruppe zu rechnen ist. Dafür spricht auch das Verhalten der Körner im polarisierten Licht. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen zeigen sie ein dunkles Kreuz in hellem Felde, und beim Drehen des Nicols vertauscht sich hell und dunkel, aber diese Reaktion ist viel schwächer als bei Kartoffelstärke. Es giebt übrigens viele natürliche Stärken, bei denen es ebenso schwer ist, die Erscheinungen im polarisierten Licht zu erkennen, z. B. kleine Weizenstärkekörner und Reisstärke. Interessant ist, dass das Amylum solubile, obwohl es sich in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel der Kartoffelstärke gegenüber wesentlich verändert hat, gegen polarisiertes

Licht genau so wie Kartoffelstärke, aus der es durch Erhitzen mit Glycerin hergestellt ist, reagiert.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass in der künstlichen Stärke, die aus einer Lösung entstanden ist, ein organisierter Körper vorliegt, dessen innere Struktur keine prinzipiellen Unterschiede aufweist gegenüber solchen Stärkearten, die unter Mitwirkung der lebenden Zelle entstanden sind.

---

# Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen.

Von

**H. Rodewald.**

Quellungs- und Benetzungserscheinungen sind Wechselwirkungen zwischen flüssigen und festen Körpern. Die Grösse der bei der Benetzung in Thätigkeit tretenden Kräfte wird gemessen durch die Arbeit, die erforderlich ist, um die Benetzung rückgängig zu machen. Die Kräfte sind sogenannte Molekularkräfte, von denen man weiss, dass ihre Wirkung verschwindet, wenn die Entfernung eine sichtbare Grösse annimmt. Man teilt sie ein in Adhäsion und Kohäsion. Adhäsion ist die Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Körpern, Kohäsion diejenige zwischen den Teilchen eines und desselben Körpers. Da man die Adhäsions- und Kohäsionskräfte nicht als Funktionen der Entfernung der Teilchen darstellen kann, die Arbeit der Kräfte sich aber mit der Fläche vergrössert, so ist die einfachste Annahme die, dass sie der Fläche proportional wirken. Es giebt nun viele Körper, die eine so bedeutende Flächenentwickelung zeigen, dass die bei der Benetzung auftretende Arbeit eine genau messbare Grösse annimmt. Dahin gehören alle quellbaren und sehr fein pulverförmigen Körper. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu untersuchen, wie weit die Annahme, dass die Molekularkräfte der Fläche proportional wirken, sich mit den Ergebnissen von Messungen der bei der Benetzung von quellbaren und pulverförmigen Körpern mit variierten Wassermengen auftretenden Benetzungswärmen in Übereinstimmung bringen lässt. Es soll ferner gezeigt werden, inwieweit pulverförmige und quellbare Körper in ihrem Verhalten zum Wasser denselben Gesetzen folgen müssen.

Taucht man einen quellbaren Körper, z. B. ein Stärkekorn, völlig in Wasser unter, so wird keine nennenswerte äussere Arbeit geleistet. Es tritt zwar Volumkontraktion ein, und deshalb unterstützt der Luftdruck die Quellung, doch diese Arbeit ist gegenüber der auftretenden Benetzungswärme so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Wohl aber wird innere Arbeit geleistet. Die Kohäsion des quellbaren Körpers wird überwunden. Die Erfahrung lehrt, dass bei konstanter Temperatur die Quellung stets bis zu einem und demselben Grad fort-

schreitet, die Kohäsion wird bis zu einem und demselben Grad überwunden, und die dadurch geleistete Arbeit können wir als konstant betrachten. Wir wollen sie für die Gewichtseinheit des quellbaren Körpers in kalorischem Masse ausgedrückt mit $i$ bezeichnen. Ausser dieser Arbeitsleistung wird bei der Quellung noch Wärme frei. Wir bezeichnen die stets auf 1 g Trockensubstanz bezogene Quellungswärme mit $r$, dann ist $r+i$ die gesamte Energie, die durch die Adhäsion des Wassers an den inneren und äusseren Flächen des quellbaren Körpers ausgelöst wird.

Nehmen wir nun an, dass die Adhäsion proportional der benetzten Fläche wirkt, und bezeichnen die Adhäsionsarbeit für die Flächeneinheit mit $\alpha$, die Fläche in der Gewichtseinheit mit $F$, so entsteht die Gleichung:

$$\alpha F = E(r+i), \tag{1}$$

wenn $E$ das mechanische Wärmeäquivalent ist.

## Quellung der Stärke.

Stellen wir uns die Adhäsionskonstante $\alpha$ als eine anziehende Kraft vor, die der Fläche proportional wirkt, und bezeichnen die in der Gewichtseinheit der Stärke enthaltene Fläche wie oben mit $F$, so ist die Kraft, mit der die Gewichtseinheit Stärke das Wasser anzieht, $\alpha F$. Dieser Kraft muss die Wärmeentwickelung proportional gehen, wenn der Fläche nach und nach steigende Wassermengen zugeführt werden. Bedeutet $dw$ das Wasserelement, das die Entbindung des Wärmeelements $dr$ zur Folge hat, so besteht die Gleichung:

$$cF\alpha dw = -drE,$$

wenn $c$ einen Proportionalitätsfaktor und $E$ das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Wir müssen für $dr$ das negative Vorzeichen wählen, weil sich die für die Benetzung mit $dw$ frei werdende Wärme von der gesamten Benetzungswärme subtrahiert.

Dividieren wir die vorstehende Gleichung durch die Gleichung (1), so erhalten wir die Differenzialgleichung:

$$cdw = -\frac{dr}{r+i}.$$

Integrieren wir diese Gleichung zwischen bestimmten Grenzen und bezeichnen die Quellungswärme für $w_0$ mit $r_0$, für $w_1$ mit $r_1$, so erhalten wir:

$$c(w_1 - w_0) = \log(r_0 + i) - \log(r_1 + i). \tag{2}$$

In dieser Gleichung sind $c$ und $i$ nicht direkt bestimmbar. Bestimmen wir aber $w$ und $r$ in zwei in gleichen Abständen voneinander gelegenen Punkten, so können wir auch $c$ und $i$ aus diesen Bestimmungen berechnen. Wir haben dann die beiden Gleichungen:

$$c(w_1 - w_0) = \log(r_0 + i) - \log(r_1 + i)$$
$$c(w_2 - w_1) = \log(r_1 + i) - \log(r_2 + i).$$

Zur Auflösung der Gleichung nach $i$ benutzen wir die Bedingung, dass $w_1 - w_0 = w_2 - w_1$ ist, eine Bedingung, die wir bei der praktischen Bestimmung realisieren müssen. Ziehen wir dann die untere Gleichung von der oberen ab, so folgt:

$$0 = \log(r_0 + i) + \log(r_2 + i) - 2\log(r_1 + i).$$

Nehmen wir für die Berechnung Briggische Logarithmen und gehen von den Logarithmen zu den Zahlen über, so entsteht die Gleichung:

$$1 = \frac{(r_0 + i)(r_2 + i)}{(r_1 + i)^2},$$

aus der folgt:

$$i = \frac{r_1^{\,2} - r_0 . r_2}{r_2 + r_v - 2\,r_1}. \qquad (3)$$

Wenn $i$ bekannt ist, so erhalten wir für:

$$c = \frac{\log(r_0 + i) - \log(r_1 + i)}{w_1 - w_0}. \qquad (4)$$

Ich habe früher[1]) die Quellungswärme der Stärke als Funktion des Wassergehalts derselben gemessen und a. a. O. eine Tabelle gegeben, in welcher die Quellungswärmen für Stärke, die ihren Wassergehalt auf 100 Teilen trockenen Materials in arithmetischer Reihe von 1 zu 1 ändert, enthalten sind. Entnehmen wir aus dieser Tabelle:

$$w_0 = 0\,\%,\ r_0 = 28{\cdot}78 \text{ Kal.}$$
$$w_1 = 10\,\%,\ r_1 = 10{\cdot}00 \text{ „}$$
$$w_2 = 20\,\%,\ r_2 = 2{\cdot}91 \text{ „}$$

und berechnen mit diesen Daten $i$ und $c$, so erhalten wir:

$$i = 1{\cdot}39 \text{ Kal.}$$
$$c = 0{\cdot}04231.$$

Wenn diese Zahlen und die Quellungswärme der trockenen Stärke mit 28·78 Kal. für das g in Gleichung (2) eingesetzt werden, so können wir die Quellungswärme $r$ für irgend einen Wassergehalt $w$ berechnen nach der Gleichung:

$$0{\cdot}04231\,w = 1{\cdot}4796 - \log(r + 1{\cdot}39). \qquad (5)$$

Diese Gleichung giebt numerisch genau die Tabelle wieder, die, wie am angeführten Ort und auch durch die neuen Untersuchungen sechs

---

[1]) Thermodynamik der Quellung: Diese Zeitschr. **24**, 208 (1897).

verschiedener Stärken von Kattein und mir[1]) bewiesen ist, eng an die Beobachtungen anschliesst.

Die Gleichung (5) erklärt, weshalb die Quellung der Stärke nicht bis ins Unendliche geht, denn wenn die Quellungswärme = 0 wird, so muss sein:

$$0{\cdot}04231\, w = 1{\cdot}4796 - \log 1{\cdot}39,$$

folglich:

$$w = \frac{1{\cdot}4796 - \log 1{\cdot}39}{0{\cdot}04231} = 31{\cdot}6\,\%.$$

Wenn danach die Weizenstärke 31·6% Wasser von 0° aufgenommen hat, so hört die Quellung auf.

Die erwähnten Untersuchungen von Kattein und mir zeigen aber ausnahmslos, dass die Bestimmungen, die sonst völlig innerhalb der Fehlergrenzen an die Gleichungen anschliessen, in der Nähe des für die Quellungswärme 0 berechneten Wassergehalts noch eine kleine Wärmemenge liefern, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, in der nur die vier Stärken aufgenommen sind, bei denen Bestimmungen ausgeführt wurden, wenn ihr Wassergehalt höher war als der berechnete. Die Zahlen für die Benetzungswärmen sind durch geradlinige Interpolation der beiden dem berechneten Wassergehalt rechts und links benachbarten Bestimmungen erhalten.

| | $w$ für $r = 0$ | Noch beobachtetes $r$ |
|---|---|---|
| Reisstärke | 26·79 | 0·55 Kal. |
| Weizenstärke | 31·63 | 0·40 |
| Marantastärke | 29·99 | 0·55 |
| Künstliche Stärke | 36·12 | 0·80 |

Für diese Abweichungen von den Gleichungen ist eine Erklärung zu suchen. Wir gelangen zu einer solchen, wenn wir die Frage erörtern, ist die Adhäsionskonstante $\alpha$ genau proportional der Fläche zu setzen.

Wenn trockene und feuchte Stärke nebeneinander im abgeschlossenen Raum liegen, so gleicht sich der Wassergehalt aus. Das ist auch innerhalb des einzelnen Stärkekorns der Fall. Daraus folgt, dass das Wasser auf der inneren Fläche des Stärkekorns beweglich sein muss. Wenn der Fläche des Stärkekorns an irgend einer Stelle so viel Wasser zugeführt wird, dass mehrere Molekülschichten desselben aufeinander liegen, so muss die Bewegung der Wassermoleküle zur Folge haben dass sie sich nebeneinander legen, denn die Anziehung der Stärke muss mit der Entfernung der Wassermoleküle von der Fläche rasch

[1]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

abnehmen, und die Beweglichkeit der Wassermoleküle gegeneinander bedingt, dass sie sich gegenseitig so lange verdrängen, bis sie alle Punkte stärkster Anziehung erreicht haben. Das ist eben der Fall, wenn sie alle der Fläche so nahe gekommen sind, wie möglich. Das erste Wasser, welches der Stärke (oder überhaupt jedem sich benetzenden Körper) zugeführt wird, muss sich zu einer Schicht verteilen, die nur die Dicke eines Moleküldurchmessers hat. Es leuchtet ein, dass, solange die Wasserschicht diese Dicke nicht überschreitet, die mit der Benetzung verbundene Wärmeentwickelung genau der Fläche proportional sein muss; solange muss also auch $\alpha$ einen konstanten Wert haben.

Sobald die benetzte Fläche mit einer einzigen Wassermolekülschicht überzogen ist, muss $\alpha$ seinen Wert ändern, denn nunmehr benetzt das Wasser nicht mehr Stärke, sondern eine verdichtete Wasserschicht. Wegen der Verdichtung wird $\alpha_1$, wie wir den Adhäsionskoëffizienten für die zweite Schicht nennen wollen, immer noch etwas grösser sein als die Kohäsion (Oberflächenspannung) des Wassers, dieser aber schon näher kommen und mit der Zahl der Schichten sehr rasch in dieselbe übergehen.

Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Adhäsionskonstante $\alpha$ nur so lange exakt konstant sein kann, als die Fläche nicht mit mehr als einer einzigen Molekülschicht Wasser benetzt ist. Schon bei der zweiten Schicht muss $\alpha$ beträchtlich abnehmen.

Die Gleichung (5) ist aber unter der Voraussetzung entwickelt, dass $\alpha$ konstant sei, und deshalb kann die Kurve auch nur so lange an die Beobachtungen anschliessen, als diese Voraussetzung zutrifft.

Es fragt sich, was geschieht, wenn $\alpha$ abnimmt. Dies kann nach den vorstehenden Anschauungen im wesentlichen nur sprungweise geschehen. Alsdann muss die Kurve ziemlich plötzlich ihre Richtung ändern, und der Koëffizient $c$, der die Richtung bestimmt, ungültig werden. Da dies bei allen Stärken nicht der Fall ist, so schliessen wir, dass sich die innere Fläche nur mit einer einzelnen Schicht Wassermoleküle benetzt.

Zur Erklärung der Thatsache, dass die Quellung bei einem bestimmten Wassergehalt aufhört, bilden wir uns folgende Anschauung. Da die Stärke ein fester Körper ist, muss die Kohäsion der Stärkemoleküle durch die Adhäsion zum Wasser überwunden werden, so dass sich die Wassermoleküle zwischen die Stärkemoleküle schieben können. Freilich wird die Kohäsion nicht vollständig überwunden, weil keine Lösung eintritt, sondern nur gelockert. Die Anziehung der Stärkemoleküle zu einander behält noch eine beträchtliche Grösse, wie aus

der Festigkeit gequollener Stärke folgt. Wenn aber die Stärkemoleküle mit einer Wassermolekülschicht überzogen sind, so hat $\alpha$ den Wert $\alpha_1$ erreicht, und dieser ist nicht mehr hinreichend gross, die Stärkemoleküle weiter auseinander zu drängen: die Quellung hört auf. Nur die äussere Oberfläche der Stärkekörner wird noch weiter benetzt, und hier bedingt $\alpha_1$, $\alpha_2$ · · noch eine geringe Wärmeentwickelung, die durch die Gleichung (5) nicht mehr wiedergegeben wird.

Wird die Temperatur gesteigert, so kann diese die Kohäsion der gequollenen Stärke bei genügender Steigerung so weit lockern, dass nunmehr $\alpha_1$ wieder im stande ist, die noch bestehende Kohäsion zu überwinden, dann tritt Verkleisterung ein. Die sprungweise Änderung der Adhäsionskonstanten von $\alpha$ auf $\alpha_1$ erklärt auch die Plötzlichkeit des Verkleisterungsprozesses mit steigender Temperatur.

Zur Berechnung der Fläche $F$ in der Kubikeinheit der Stärke haben wir nur wenig Anhaltspunkte. Indessen können wir die Hypothese, dass nur eine einzige zusammenhängende Molekülschicht Wasser die Fläche benetzt halten kann, in Verbindung mit der Wassermenge, die die Gewichtseinheit Stärke aufzunehmen vermag, heranziehen, um wenigstens die Grössenordnung festzustellen, wenn wir, was wohl zutreffen dürfte, die Grössenordnung der Wassermoleküle als gegeben betrachten.

Nach Nernst (Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 394) können wir das Gewicht eines Wassermoleküls zu $8{\cdot}3.18.10^{-22}$ Milligramm nehmen. Nehmen wir die Gestalt der Wassermoleküle kubisch an, so würde die dritte Wurzel aus diesem Wert die Kantenlänge des Würfels in Millimetern darstellen. Ein Milligramm Weizenstärke nimmt 0·3163 mg Wasser auf. Denken wir uns diese Wassermenge zu einer Schicht von einer Moleküldicke ausgebreitet, so ergiebt sich die Fläche in einem Milligramm Stärke zu:

$$\frac{0{\cdot}3163}{\sqrt[3]{8{\cdot}3.18.10^{-22}}} = 1283000 \text{ qmm.}$$

Da das spezifische Gewicht der Stärke unter Wasser gemessen 1·6427 ist, so macht das eine Flächenentwickelung für das Kubikmillimeter von 2108000 qmm.

Sobald wir $F$ als bekannt annehmen, können wir auch $\alpha$ aus der Gleichung (1) berechnen: $\alpha F = E(r+i)$.

Für das Milligramm ist $r+i = 0{\cdot}03017$ Kal. Wenn wir die Arbeit in Millimetermilligrammen auf das Quadratmillimeter berechnen wollen, haben wir das mechanische Wärmeäquivalent zu 424000000 zu nehmen.

Dann erhalten wir:

$$\alpha = \frac{0{\cdot}03017 . 424000000}{1283000} = 9{\cdot}972.$$

Diesen Wert können wir vorerst nicht kontrollieren. Nur das können wir aussagen, dass er grösser sein muss, als die Oberflächenspannung des Wassers, da diese bei der Benetzung überwunden werden muss. Nach den physikalischen chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein ist die Oberflächenspannung des Wassers 7·923 mg bei 0°. Jene Forderung trifft also zu.

Den für $\alpha$ bestimmten Wert können wir nicht als eine anziehende Kraft zwischen der Stärkefläche und dem Wasser betrachten, deren Richtung senkrecht zur Fläche ist, wir haben ihn vielmehr als einen Arbeitswert, der auf die Flächeneinheit bezogen ist, aufzufassen. Ein Druck von nur 9·972 mmg pro qmm wäre lange nicht im stande, die Kohäsion der trockenen Stärke zu überwinden. Wollen wir uns eine den Thatsachen Rechnung tragende Vorstellung von der Quellung machen, so müssen wir uns $\alpha$ als eine der Fläche parallel wirkende Kraft vorstellen, die zum grössten Teil aus der Bewegung der Wassermoleküle resultiert. Wenn $\alpha$ auf den Umfang des Quadratmillimeters und auf die Dicke eines einzelnen Wassermoleküls bezogen wird, dann resultieren Druckkräfte, die im stande sind, die Kohäsion so fester Körper wie Holzfaser, Stärke etc. zu überwinden. In dieser Weise berechnet, würde sich aus $\alpha$ ein Druckwert von 10·12 Kilogrammen auf das qmm ergeben.

Wenn die Oberflächenentwickelung in der Stärke als die Summe der Oberflächen der Stärkemoleküle betrachtet wird, so lässt sich die Grösse der Stärkemoleküle berechnen, wenn wir über die Form bestimmte Voraussetzungen machen. Ich will zunächst annehmen, die Moleküle seien unter sich gleich und würfelförmig. Dann müssen wir berechnen, in wieviel Würfel haben wir einen Kubikmillimeter Stärke zu zerlegen, damit die Oberfläche sämtlicher Würfel = 2108000 qmm werde.

Bezeichnen wir mit $F$ die Summe der Oberfläche der Würfel und mit $N$ ihre Anzahl, so ist für $N = 1$ $F = 6$. Denken wir uns den einen der Würfel durch drei zu einander senkrechte und parallel zu den Seitenflächen geführte Schnitte, die durch den Mittelpunkt gehen, zerlegt, so zerfällt er in acht neue Würfel, deren Kantenlänge $^1/_2$, deren Gesamtoberfläche $\left(\frac{1}{2}\right)^2 . 6 . 8$ ist. Durch Wiederholung des Verfahrens erscheinen für $N$ und $F$ folgende Reihen, in der jedes durch ein Komma getrennte Glied mit $N$ beziehungsweise mit $F$ eine Gleichung bildet, und die Zahl der Glieder angiebt, wie oft das Teilungsverfahren durch drei senkrechte Schnitte wiederholt worden ist:

$$N = 1\,,\quad 8\quad,\quad 8.8\quad,\quad 8.8.8\quad,\ldots$$
$$= 8^0,\quad 8^1\quad,\quad 8^2\quad,\quad 8^3\quad,\ldots$$
$$F = 6\,,\quad \left(\frac{1}{2}\right)^2.6.8,\quad \left(\frac{1}{4}\right)^2.6.8.8,\quad \left(\frac{1}{8}\right)^2.6.8.8.8,\ldots$$
$$= 3(2,\quad 2^2\quad,\quad 2^3\quad,\quad 2^4\quad,\ldots)$$

Bezeichnen wir mit $x$ einen Exponenten, der angiebt, wie oft wir das Teilungsverfahren wiederholen müssen, damit die Fläche $F$ gleich wird mit der Flächenentwickelung in einem Kubikmillimeter Stärke, so haben wir:
$$F = 3(2^x) \tag{6}$$
und, wie man aus der Vergleichung der Exponenten der sich entsprechenden Glieder der beiden Reihen ersieht:
$$N = 8^{x-1}.$$

Wir berechnen zunächst $x$ aus der Gleichung:
$$2108000 = 3(2^x),$$
woraus: $$x = 19{\cdot}4243$$
und daher: $$N = 8^{18{\cdot}4243}$$
$$= 4{\cdot}355\,.\,10^{16}.$$

Das Volumen eines solchen würfelförmig gedachten Moleküls ist dann $\frac{1}{N}$ und die Seite $\sqrt[3]{\frac{1}{N}}$ mm.

In Zahlen ergiebt sich:
$$\frac{1}{N} = 2{\cdot}297\,.\,10^{-17}$$
$$\sqrt[3]{\frac{1}{N}} = 2{\cdot}843\,.\,10^{-6}.$$

Man ersieht aus diesen Werten, dass die Grösse des würfelförmig gedachten Moleküls ausserhalb der Grenzen der mikroskopischen Sichtbarkeit liegt.

Multipliziert man das Volumen $N^{-1}$ eines Würfels mit dem spezifischen Gewicht der Stärke unter Wasser (1·6427), so erhält man das Gewicht des würfelförmig gedachten Moleküls zu $3{\cdot}773 \cdot 10^{-17}$.

Diese Grösse wollen wir zunächst vergleichen mit der absoluten Grösse des Wasserstoffatoms. Aus den Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen u. s. w. ergiebt sich[1]) für das Gewicht eines Wasserstoffatoms $8{\cdot}3\,.\,10^{-22}$. Dividieren wir das für den Stärkewürfel berechnete Gewicht durch diese Zahl, so erhalten wir eine Zahl von der Grössenordnung des Molekulargewichtes der Stärke. Die Divison ergiebt:

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 394. Stuttgart 1898.

$$M_{\square} = 45450,$$

wenn wir mit $M_{\square}$ das Molekulargewicht der Stärke unter der Voraussetzung bezeichnen, dass die Form der Moleküle würfelförmig sei.

Diese Voraussetzung ist willkürlich, und um einen Grenzwert für das Molekulargewicht der Stärke zu finden, wollen wir von der Würfelform zur Kugelform übergehen.

Es entsteht dann die Frage, wie verhalten sich die Gewichte einer Kugel und eines Würfels von gleicher Oberfläche, vorausgesetzt, dass sie aus gleichem, homogenem Material bestehen.

Bezeichnen wir mit $r$ den Radius der Kugel, die mit einem Würfel von der Kantenlänge $k$ eine gleiche Oberfläche hat, so besteht die Gleichung:

$$4\,r^2\pi = 6k^2,$$

woraus sich für:

$$r = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{6k^2}{\pi}}$$

ergiebt. Mit diesem Radius berechnet sich das Volumen $v$ einer Kugel zu:

$$v = k^3\sqrt{\frac{6}{\pi}}.$$

Da $k^3$ das Volumen des Würfels ist, der mit der Kugel vom Radius $r$ gleiche Oberfläche hat, so ersieht man aus der Gleichung, dass sich die Volumina beider Körper verhalten wie $k^3$ zu $k^3\sqrt{\frac{6}{\pi}}$ oder wie 1:1·382.

Multiplizieren wir deshalb $M_{\square}$ mit 1·382, so erhalten wir $M_{\bigcirc}$, wenn letzteres Symbol das Molekulargewicht unter der Voraussetzung, dass die Moleküle kugelförmig wären, bezeichnet.

Die Rechnung ergiebt:

$$M_{\bigcirc} = 62820.$$

Die Zahl würde das wirkliche Molekulargewicht der Stärke unter keinen Umständen überschreiten dürfen, falls die zu Grunde gelegten Zahlen und Anschauungen richtig sind.

Brown und Morris[1]) geben das durch die Gefrierpunktserniedrigung bestimmte Molekulargewicht der Stärke zu ca. 25000 an, ein Wert, der kleiner ist als die Werte $M_{\square}$ und $M_{\bigcirc}$. Indessen dürften so kleine Gefrierpunktserniedrigungen, wie sie derartig grosse Molekulargewichte bedingen, kaum mehr messbar sein, und die geringsten salzartigen Verunreinigungen müssen die Moleküle zu klein erscheinen lassen.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1889, II, 122 (nach Nernst, da mir das Original nicht zur Verfügung steht).

Die in meiner Arbeit: „Thermodynamik der Quellung“ versuchte Bestimmung des Molekulargewichtes der Stärke hat leider kein brauchbares Resultat ergeben, weil die in der benutzten Formel vorkommende Integrationskonstante falsch bestimmt ist und sich auch nicht ohne weiteres allgemein bestimmen lässt. Ich will deshalb jenen Fehler hierdurch berichtigen. Aus osmotischen Versuchen erhielten Kattein und ich für gelöste Jodstärke 38000 und nach Abspaltung des Jods 32700 als Molekulargewicht.

Aus den angestellten Rechnungen geht hervor, dass in der Stärke die Moleküle wahrscheinlich nur mit einer einzigen Molekülschicht Wasser umgeben sind, wenn die Stärke unter Wasser liegt. Wäre es anders, so könnten die angestellten Rechnungen die Ordnung nicht richtig treffen, was zweifelsohne der Fall ist.

Es entsteht nun die Frage, ob es noch eine andere Möglichkeit giebt, die Adhäsionskonstante $\alpha$ zu bestimmen. Vielleicht dürften die folgenden Überlegungen eine andere Bestimmung ermöglichen. Nach meiner Auffassung setzt sich die Adhäsionskonstante zusammen aus der Oberflächenspannung des Wassers und der anziehenden Wirkung der Stärke auf das Wasser. Wenn durch Bildung einer Grenzschicht zwischen Wasser und einem anderen Körper die Wassermoleküle gezwungen werden, sich in einer Fläche zu bewegen, so entsteht eine verdichtete Schicht, die diejenige Arbeit zu leisten vermag, die ihren Ausdruck in der Oberflächenspannung findet. Die Oberflächenspannung von Wasser gegen Wasserdampf ist 7·923 mg pr. qmm. Wenn man eine Fläche in Wasser taucht, so muss diese Spannung bestehen bleiben. Gleichzeitig aber muss noch eine andere Spannung hinzutreten, die herrührt von der Anziehung der Fläche auf die Wassermoleküle. Diese muss sich messen lassen durch die Dampfspannung, die die Wassermoleküle bedingen in dem Augenblick, wo sie sich von der Fläche losreissen. Trocknet man Stärke über Schwefelsäure mit steigender Konzentration, so verringert sich der Wassergehalt der Stärke nahe zu proportional mit der Konzentration. Hat die Schwefelsäure die Konzentration von ungefähr 85 % erreicht, so wird der Wassergehalt der Stärke Null. Die Dampfspannung einer 85 %igen Schwefelsäure ist bei Zimmertemperatur ungefähr 0·12 mm Quecksilber, der Druck in mg auf den qmm also 1·6. Bei diesem Dampfdruck entfernen sich die Wassermoleküle von der Stärke, sie reissen sich durch die kinetische Energie ihrer Bewegung los. Erhöht man den Dampfdruck, so wirkt er der abspringenden Bewegung entgegen, und die Stärke nimmt Wasser auf. Durch jene 1·6 mg Druck auf den qmm wird also die Anziehung der Stärke zum Wasser gemessen.

Auf der Stärkefläche ziehen sich also auch die Wassermoleküle unter sich an, und zwar mit der durch die Oberflächenspannung gemessenen Kraft. Beide Kräfte summiert geben nahezu die Adhäsionskonstante $\alpha = 9{\cdot}523$. Es ist nicht gerade leicht, diese Auffassung mit der Thatsache, dass Wasser an der Stärke haften bleibt, wenn man sie in Wasser taucht, in Einklang zu bringen. Man erwartet, da die Anziehung von Wasser zu Stärke (Oberflächenspannung des Wasserdampfes gegen Stärke) geringer ist, als die Oberflächenspannung des Wassers, dass das Wasser von der Stärke ablaufen würde. Allein die Oberflächenspannung des Wassers ist parallel der Fläche gerichtet und im wesentlichen in der ersten Molekülschicht vorhanden. Dadurch, dass diese verdichtet ist, übt sie auf die zweite Molekülschicht eine Anziehung aus. Ist diese z. B. geringer als die Anziehung von Stärke zu Wasser (1·6 mg), so wird das Wasser mit einer Molekülschicht an der Stärke haften bleiben.

Die Thatsache, dass die Kurve der Benetzungsenergie bei allen Stärken einen regelmässigen Verlauf hat, der durch die entwickelte Gleichung ausgedrückt wird, ist nicht vereinbar mit der Auffassung, dass die Stärke eine wabenartige Struktur besitzt, solange sie nicht mehr Wasser aufgenommen hat, als sie aufzunehmen vermag, bis die Quellungswärme 0 wird. Denn wenn wabenartige Räume sich mit Wasser auffüllen, entwickelt sich keine Benetzungswärme. Alles Wasser aber, was in die Stärke bis zum angegebenen Punkt eintritt, verhält sich vollkommen gleich. Die Benetzungsenergie ist der Wassermenge, die eintritt, und der höchsten Benetzungswärme proportional, wie durch die Entwickelung der Gleichung gezeigt worden ist. Wenn dennoch wabenartige Räume in der Stärke beobachtet worden sind, so ist das nur so zu erklären, dass die eigentliche Stärkestruktur bereits deformiert worden ist. Im Stärkekleister können wabenartige mit Wasser ausgefüllte Räume bestehen. Ebenso in gelatinierten Massen. Wenn die hier entwickelten Anschauungen von der Benetzung richtig sind, so muss die Gleichung $w = \log(r_0 + i) - \log(r + i)$ ganz allgemeine Gültigkeit haben. Sie muss der Form nach für die Quellung aller quellbaren Körper gelten und muss auch noch Gültigkeit haben für die Benetzung pulverförmiger Körper. Dagegen kann die Gleichung nicht mehr gelten, wenn die Benetzungserscheinungen sich mit chemischen Reaktionen und Lösungserscheinungen verbinden, die ihrerseits Energie entwickeln oder absorbieren.

Es fragt sich, wie sich die Gleichung gestalten wird, wenn sie auf Gemische verschiedener Körper, von denen für jeden einzelnen die Form der Gleichung gilt, angewandt wird. Es ist leicht zu über-

sehen, dass sich auch für Gemische die Benetzungswärme durch dieselbe Funktion darstellen lassen muss, selbst dann, wenn $\alpha$ für verschiedene Körper des Gemisches verschieden ist. In der Entwickelung der Gleichung tritt dann an Stelle von $\alpha F$ die Summe $\alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 \ldots$, wenn $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ die Adhäsionskonstanten der einzelnen Konstituenten des Gemisches, und $F_1, F_2, F_3 \ldots$ ihre Flächen sind.

Für die von Kattein und mir[1]) untersuchten Stärken bestimmt sich $\alpha$ und die daraus abgeleiteten Flächen in der Gewichtseinheit und die Molekulargewichte anders wie bei der Weizenstärke, wenn die bei dieser angewandte Rechnung zu Grunde gelegt wird. Man erhält die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Werte, wenn wir das spezifische Gewicht der verschiedenen Stärken gleich und wie bei der Weizenstärke zu 1·6427 nehmen.

| Name der Stärke | Fläche in qmm in 1 cmm der Stärke | $\alpha$ | $M_\square$ | $M_\bigcirc$ |
|---|---|---|---|---|
| Reisstärke | 1786000 | 12·14 | 74740 | 103300 |
| Weizenstärke | 2108000 | 9·972 | 45450 | 62820 |
| Marantastärke | 2000000 | 11·24 | 53150 | 73450 |
| *Amylum solubile* | 2897000 | 7·866 | 17430 | 24080 |
| Kartoffelstärke | 2475000 | 9·757 | 28060 | 38790 |
| Künstliche Stärke | 2408000 | 10·15 | 30470 | 42100 |

Wenn die hier vorgetragene Hypothese richtig ist, dann unterscheiden sich die verschiedenen Stärken erheblich in der Molekulargrösse, und dadurch wird ihr verschiedenes Verhalten erklärt. Die relativen Verhältnisse werden ungefähr bestehen bleiben, auch wenn das als Mass für die Fläche angenommene Wassermolekül nur der Ordnung nach richtig sein sollte.

[1]) Siehe vorstehende Abhandlung.

# Bemerkung über eine Methode zur Aichung von Gewichten.

Von

**Theodore William Richards**[1]).

Obgleich es heutzutage möglich ist, sich für einen verhältnismässig geringen Betrag Gewichtssätze zu verschaffen, welche ziemlich genau sind, ist es wohl bekannt, dass für Untersuchungen, welche einen erheblichen Genauigkeitsgrad bedingen, wegen zufälliger Fehler bei den Gewichten Korrektionen angebracht werden müssen. Es leuchtet ferner ein, dass bei Kenntnis der relativen Werte der Gewichte in einem gegebenen Satze, ein billiger Gewichtssatz einem Zwecke dienen kann, welcher sonst einen viel kostspieligeren benötigen würde. Seit zehn Jahren wird von jedem Student, der sich an der Harvard-Universität mit der quantitativen Analyse beschäftigt, verlangt, dass er seine Gewichte aicht; und da die Methode einige Eigentümlichkeiten besitzt, welche in den Anleitungen[2]) für diesen Zweck nicht angegeben sind, ist dieselbe nachfolgend beschrieben. Die Methode hat nicht den Anspruch, besonders originell zu sein; der Grund für ihre Veröffentlichung entspringt nur dem Wunsche, das Bedürfnis nach Genauigkeit zu erhöhen.

Nach unserer Methode werden die zu aichenden Gewichte sämtlich auf einer Seite der Wage gewogen, wobei der Vergleich durch Substitution bewerkstelligt wird. Das Verfahren macht natürlich eine mögliche Ungleichheit der Länge der Wagebalken unschädlich, welche sonst berücksichtigt werden muss. Ein wichtigerer Vorteil ist jedoch die Thatsache, dass es ebenso einen subjektiven Irrtum, welcher von dem fortwährenden Austausch der Gewichte zwischen den gegenüber befindlichen Wagschalen herrührt, ausschliesst. Auf diese Weise wird eine der gewöhnlichen Fehlerquellen der Anfänger umgangen.

---

[1]) Nach dem Manuskript des Verf. übersetzt von W. Böttger.

[2]) Wegen der gebräuchlichen, von Kohlrausch, Wiedemann und Ebert angenommenen Methode siehe Ostwald, Hand- und Hilfsbuch f. physiko-chem. Messungen, Seite 41.

Es ist natürlich notwendig, dass alle Bruchgewichte zusammen ein Gramm geben sollten, und da die Milligrammgewichte nie benutzt werden, ist es bequem, ein besonderes Centigrammgewicht aus einem anderen Satze zur Vervollständigung der anderen kleinen Gewichte hinzuzunehmen. Die verschiedenen Stücke desselben Gewichts sollten auf eine erkennbare Weise bezeichnet und immer in derselben Ordnung in dem Kästchen untergebracht werden. Die Vergleichung beginnt in der Regel mit Centigrammgewichten aufwärts. Das eine Centigrammgewicht wird auf die linksseitige Wagschale[1]) und die Wage durch eine geeignete Tara ins Gleichgewicht gebracht, wobei dafür gesorgt wird, dass der Reiter nicht zu nahe an die Enden des Balkenteiles kommt. Die Nulllage der Wage braucht nicht vorher bestimmt zu werden. Die Ausschläge der Wage mit der Last des Centigramms werden nun sorgfältig notiert, und darauf wird ein anderes Centigrammgewicht für das erste ersetzt. Es leuchtet ein, dass der Betrag, um welchen die Lage des Reiters verändert werden muss, um dieselbe Gleichgewichtslage zu erreichen, den Unterschied zwischen den beiden Gewichten angiebt, und auch der Neuling wird sich kaum mit Bezug auf das Vorzeichen irren können. Der Unterschied kann natürlich, anstatt aus der Bewegung des Reiters, aus der Veränderung der Ausschläge berechnet werden, oder unter Benutzung sowohl der Ausschläge wie des Reiters. Dann wird das erste Gewicht auf die linksseitige Schale zurückgebracht, und wenn die Ausschläge mit der ersten Beobachtung übereinstimmen, ist es zweifellos, dass die Wage während des Versuchs in einer unveränderten Lage gewesen, und dass daher der Unterschied zwischen den beiden Gewichten genau bestimmt ist. Auf diese Weise wird jedes Gewicht mit jedem anderen derselben Grösse wie auch mit der Summe aller Bruchgewichte verglichen. So erhält man eine Anzahl unabhängiger Gleichungen, und zwar eine weniger als die Zahl der Gewichte beträgt[2]), und mit Zugrundelegung des

[1]) Ein gewöhnlicher Gewichtssatz ist selbstverständlich die bequemste Tara, und ein Fünfmilligrammgewicht kann auf die linksseitige Wagschale gebracht werden, um dem Reiter eine geeignete Lage zu geben. Der Gebrauch der linksseitigen Wagschale für die zu aichenden Gewichte verhindert eher eine Verwechselung des Zeichens der Korrektion, weil sich der Reiter auf der rechten Seite befindet. In diesem Falle sind die Gewichte die Gegenstände, deren Gewicht bestimmt werden soll, und nehmen daher die linksseitige Lage ein.

[2]) Natürlich werden noch viele andere Gleichungen, welche von den anderen nicht unabhängig sind, durch die buchstäbliche Erfüllung der voraufgehenden Anweisungen erhalten. Diese überflüssigen Gleichungen können benutzt werden, die schliesslichen Resultate zu bestätigen, falls dies erwünscht ist. Die für die Berechnung am besten geeigneten Vergleichungen werden in einer Tabelle auf einer der folgenden Seiten mitgeteilt werden.

Wertes von irgend einem Gewicht können alle anderen berechnet werden. Wir haben es hinsichtlich der Rechnung ausserordentlich bequem gefunden, die Festsetzung zu machen, dass das erste Centigrammgewicht richtig ist. Von diesem ausgehend, können die Werte aller anderen Gewichte durch das einfachst mögliche Verfahren der Addition und Subtraktion rasch berechnet werden. Während die so gefundenen Gewichte unter einander vollständig übereinstimmend sind, weichen dieselben gewöhnlich stark ab von den eingeprägten Werten der Gewichte für den gewöhnlichen Gebrauch. Der Grund dafür ist der Umstand, dass das zu Grunde gelegte Gewicht eine so kleine Grösse ist. Es ist dann notwendig, diese konstanten Werte durch Division jedes Wertes durch den eines der grösseren Gewichte, welches als das neue und dauernde Normalgewicht benutzt wird, umzurechnen[1]). Diese Division (welche für die grösseren Gewichte sechs- oder siebenstellige Logarithmentafeln benötigen würde) wird jedoch bequem durch eine einfache Methode ersetzt, welche von den Eigenschaften kleiner Zahlen in Gegenwart von grossen abhängt[2]). Es ist vollständig ausreichend, den Wert jedes Gewichts mit dem entsprechenden Teile des benutzten Einheitsgewichtes zu vergleichen. Der Unterschied zwischen dem jeweiligen und dem idealen Wert wird sofort die am Gewicht anzubringende Korrektion ergeben. Wenn das Gewicht nicht schwer genug ist, trägt die Korrektion ein Minuszeichen und muss von dem Ergebnis irgend einer Wägung, bei welcher das Gewicht benutzt wird, abgezogen werden, denn der Fehlbetrag erfordert die Zugabe von besonderen Gewichten auf den Arm mit dem Reiter, und daher ist die Summe der eingeprägten Werte aller benutzten Gewichte zu gross. Wie lange Erfahrung gezeigt hat, ist das Zeichen der schliesslichen Korrektion die häufigste Ursache zu Fehlern bei dem ganzen Verfahren; denn die Anfänger glauben immer, dass wenn ein gegebenes Gewicht zu leicht ist, die Korrektion hinzugefügt werden müsse.

---

[1]) Wenn alle Gewichte des Satzes auf die internationale Gewichtseinheit bezogen werden sollen, ist es natürlich notwendig, ein Gewicht einzubegreifen, welches mit dem Normalsatz in Washington geaicht ist, um so den Wert des internationalen Grammes bezogen auf das als vorübergehende Einheit benutzte Centigramm zu finden. Die entsprechenden Teile oder Vielfachen dieses Wertes werden dann genau in der weiter oben angegebenen Weise benutzt. Für die gewöhnlichen Zwecke ist dies jedoch völlig unnötig, und eins der Zehn-Grammgewichte des Satzes ist ein sehr geeignetes Einheitsgewicht.

[2]) Nernst und Schönfliess, Mathematische Behandl. der Naturw. (1895), Seite 303.

Die folgende Tabelle enthält sämtliche Daten und Ergebnisse einer Probeaichung, wie alle Berechnung, welche von jemand, der in mässigem Grade die Fähigkeit, Zahlen im Kopfe zu addieren, besitzt, niedergeschrieben werden müssen. In der ersten Kolumne sind die Gewichte nach ihrem Prägungswert angegeben, welche in Klammern gesetzt sind, um anzudeuten, dass dieselben nicht wirkliche Gramme bedeuten. In der zweiten Kolumne sind die Resultate der gegenseitigen Vergleichung dieser Gewichte nach einem Notizbuch, in welchem alle Einzelheiten jeder Wägung bemerkt sind, angegeben. Die dritte Kolumne giebt die wirklichen auf das erste Centigramm umgerechneten Gewichte. Diese Werte werden durch einfache Addition der geeigneten vorhergehenden Werte in der dritten Kolumne und der letzten kleinen Bruchteile, welche in der zweiten Kolumne angegeben sind, erhalten. Die entsprechenden Teile des Wertes von dem Zehn-Grammgewicht, welches jetzt als Einheitsgewicht benutzt werden soll, sind in der vierten Kolumne verzeichnet, während die gesuchten Korrektionen, welche durch einfache Subtraktion der Zahlen der vierten Kolumne von denen der dritten erhalten sind, in der letzten Vertikalreihe stehen.

| Prägungswerte | Die nach der Substitutionsmethode erhaltenen Zahlen in g | Vorläufige Werte (wirkliche Werte) in g | Entsprechende Teile von 10·01768 (ideale Werte) in g | Korrektionen in mg (wirkliche minus ideale Werte[1]) |
|---|---|---|---|---|
| (0·01) | = Vergleichseinheit | = Einheit | 0·01002 | — 0·02 |
| (0·01′) | = (0·01) + 0·00006 | = 0·01006 | 0·01002 | + 0·04 |
| (0·01″) | = (0·01′) — 0·00001 | = 0·01005 | 0·01002 | + 0·03 |
| (0.02) | = (0·01′) + (0·01″) — 0·00006 | = 0·02005 | 0·02004 | + 0·01 |
| (0·05) | = (0·02) + u. s. w. — 0·00007 | = 0·05009 | 0·05009 | + 0·00 |
| (0·1) | = (0·05) + u. s. w. — 0·00006 | = 0·10019 | 0·10018 | + 0·01 |
| (0·1′) | = (0·10) + 0·00001 | = 0·10020 | 0·10018 | + 0·02 |
| (0·2) | = (0·1) + (0·1′) — 0·00004 | = 0·20035 | 0.20035 | ± 0 |
| (0·5) | = (0·2) + u. s. w. — 0·00011 | = 0·50088 | 0·50088 | ± 0 |
| (1·0) | = (0·5) + u. s. w. — 0·00004 | = 1·00183 | 1·00177 | + 0·06 |
| (1·0′) | = (1) — 0·00002 | = 1·00181 | 1·00177 | + 0·04 |
| (1·0″) | = (1·0) — 0·00006 | = 1·00177 | 1·00177 | ± 0 |
| (2) | = (1′) + (1″) + 0·00025 | = 2·00383 | 2·00354 | + 0·29 |
| (5) | = (2·0) + u. s. w. — 0·00040 | = 5·00884 | 5·00884 | ± 0 |
| (10) | = (5) + u. s. w. — 0·00040 | = 10·01768 | 10·01768 | Einheit |

[1]) Infolge Vernachlässigung von Bruchteilen sind die Zahlen in der letzten Kolumne bei Bildung der Summe bisweilen sehr wenig verschieden von den durch direkte Beobachtung erhaltenen. Dies ist unvermeidbar; natürlich sollten derartige Korrektionen immer nur eine Dezimalstelle weiter berechnet werden, als die Genauigkeit der Zahlen gewünscht wird.

Es ist bequem, eine Tabelle der einzelnen Korrektionen anzufertigen, welche die Korrektionen nach der gebräuchlichen Zusammenstellung der Gewichte von 1 bis 99 Centigramm und von 1 g aufwärts zum Ausdruck bringt. Diese Tabelle vermindert die Arbeit der Anbringung dieser Korrektionen, wie sie die Gefahr des möglichen Irrtums bei diesem Verfahren einschränkt. Es ist kaum der Mühe wert, ein Beispiel einer solchen Karte anzugeben, aber die Methode der Anwendung soll erläutert werden. Die Seiten des Arbeitsbuches sind mit zwei parallelen vertikalen Linien versehen, welche die beiden in der Tabelle aufgesuchten Korrektionen enthalten. Die obere Korrektion bezieht sich in jedem Falle auf die ganzen Gramme, die untere auf die Bruchgewichte.

| | Beob. Gewichte in g | Korrektionen in mg | Korrigierte Gew. in g |
|---|---|---|---|
| Gewicht von Tiegel + Substanz | 19·3105 | + 0·39<br>— 0·01 | 19·3109 |
| „ des Tiegels allein | 16·9916 | + 0·06<br>+ 0·06 | 16·9917 |
| | | | 2·3192 |

Diese vermehrte Genauigkeit wird durch sehr wenig Verlust von Zeit oder geistiger Arbeit erreicht.

In der Regel ist es bequemer, den Reiter durch Feilen genau auf zwölf (oder zehn) Milligramme zu aichen, als dafür auch eine Korrektion anzubringen. Die Methode, den wirklichen Wert mit einem idealen zu vergleichen, ist auch geeignet für die Aichung von Büretten mit Hilfe der „Kalibrierpipette" von Ostwald. Bei der ursprünglichen Beschreibung dieses Verfahrens ist angenommen, dass die Kalibrierpipette genau eine ganze Zahl von Kubikzentimetern giebt[1]); sind jedoch nur einige Instrumente zu aichen, so ist es ebenso mühsam wie kostspielig, ein so genaues Instrument zu beschaffen. Wir haben gefunden, dass es bequem ist, eine Kalibrierpipette von irgend welcher Grösse zu benutzen und in parallelen Kolumnen ihre Vielfachen mit den wirklichen Beobachtungen der Bürette zu vergleichen. Der Inhalt dieser Kalibrierpipette wird sehr bequem auf die folgende Weise bestimmt. Es werde angenommen, dass 16 Füllungen der Kalibrierpipette 49·53 ccm einer gegebenen Bürette entsprechen.

Fett ist bei diesem Verfahren von ganz besonderem Nachteil. Die Bürette wird nun wieder gefüllt und genau diese Menge von reinem Wasser in ein gewogenes Gefäss unter allen Vorsichtsmassregeln, welche bei einer wirklichen Titration befolgt werden würden, gebracht. Das

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 103 (1893).

Gewicht des Wassers giebt durch geeignete Umrechnung das wahre Volum von 16 Füllungen des Kalibriergefässes. Angenommen, dies werde zu 49·44 ccm gefunden, dann muss das Volum der Kalibrierpipette, wie sie eben gebraucht wird, 49·44/16 = 3·090 ccm betragen. Die Unterschiede zwischen den aufeinander folgenden Ablesungen der Bürette und den Zahlen 3·09, 6·18, 9·27 u. s. w. ergiebt unmittelbar die Abweichungen der Teilung der Röhre bei diesen Intervallen. Diese Unterschiede oder Korrektionen können in einem Diagramm dargestellt werden, in welchem die Ordinaten Volume und die Abscissen die Korrektionen sind. Die Korrektion, welche für 50 ccm anzubringen ist, beträgt — 0·09 ccm. Hier ist das Vorzeichen für den Unerfahrenen etwas überraschend.

Diese einfachen Methoden haben die Probe durch mehrjährige Benutzung in unserem ersten Kursus der quantitativen Analyse bestanden, und ihre Verwendbarkeit unter diesen Umständen zeigt, dass ziemliche Genauigkeit der Gewichte und Massgefässe ganz leicht erreicht werden kann.

Harvard University, Cambridge, Mass., 20. February 1900.

---

# Die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers.

Von
**George A. Hulett.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

V. Meyer[1]) schreibt:

Gewöhnlich wird angenommen, dass Quecksilber sich durch blosse Destillation reinigen lasse. Ich habe selbst früher gefunden, dass eine dreimalige Destillation von rohem Quecksilber noch erhebliche Verunreinigungen zurücklässt. Es entsteht daher die Frage, ob die Dämpfe des Quecksilbers die fremden Metalle mit sich hinübereissen, ähnlich wie es bei Wasserdämpfen geschieht, oder ob die Metalle mechanisch mit verspritzt werden. Um diese Frage zu prüfen, habe ich einige Versuche angestellt. Quecksilber wurde absichtlich mit einer Anzahl Metalle (*Pb, Bi, Sn, Na, Cu*) vermischt und das Gemisch zunächst aus einer porzellanenen und dann aus einer Glasretorte wiederholt destilliert. Hierbei ergab es sich, dass nach zwölfmaliger Destillation keine Spur eines Rückstandes in der Glasretorte bleibt. Ca. 2 g des Destillates wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Platintiegel verdampft und geglüht; das Gewicht des Tiegels blieb unverändert."

Diese Versuche von Meyer zeigen, dass bei Destillation von Amalgamen unter gewöhnlichem Drucke die fremden Metalle bis zur 12. Destillation mit übergehen. Ob es sich um ein Verspritzen oder wirklich um ein Mitüberdestillieren der fremden Metalldämpfe handelt, ist nicht entschieden.

C. Michaelis[2]) hat kleinere Quantitäten Quecksilberamalgam in das zugeschmolzene Ende einer unter einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre gebracht, dann die Luft ausgepumpt und die Röhre zugeschmolzen. Unter gleichmässigem Erwärmen wurde das Quecksilber in den gekühlten Schenkel überdestilliert. War der Apparat mit der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 498.

[2]) Über die elektrische Leitfähigkeit verunreinigten Quecksilbers und die Methoden zur Reinigung derselben: Inaug.-Dissert. Berlin 1883 (Ref. Chem. Centralblatt 1884, 482).

Quecksilberluftpumpe vollständig ausgepumpt, dann destillierte das Amalgam bei ganz ruhiger Oberfläche. Das so erhaltene Destillat war ganz rein, soweit man das durch die Leitfähigkeit oder durch das Nichthaften und Nichtabfärben am glatten Porzellan nachweisen kann. War dagegen der Destillationsapparat mit der Wasserluftpumpe nur bis 20 mm Druck ausgepumpt, so trat bei Destillation Spritzen und Stossen leicht ein, und das Destillat war nicht immer rein.

In der Litteratur findet man häufig angegeben, dass *Zn, Cd, Bi, Sn, Pb* mit Quecksilber überdestillieren, aber keine weiteren Beweise dafür. Obwohl die Destillation das zuverlässigste Mittel zur Reinigung des Quecksilbers zu sein scheint, ist diese Frage niemals genau untersucht worden.

Ich habe einen besonders einfachen und brauchbaren Quecksilberdestillierapparat konstruiert, und ich untersuchte, ob durch Destillation Quecksilber wirklich von anderen Metallen getrennt werden kann, besonders weil Quecksilber eines der unentbehrlichsten Hilfsmittel für Untersuchungen ist, und seine Konstanten die Basis für viele unserer Einheiten bilden. Diese Konstanten werden aber durch Spuren eines fremden Metalls sehr beeinflusst, z. B. nur eine Spur Zink hat einen ungeheuren Einfluss auf die elektromotorische Kraft des Quecksilbers, wenn das Quecksilber eine Elektrode einer Kette bildet. Diese Thatsache giebt uns sofort ein Mittel, Spuren von Zink im Quecksilber zu entdecken mit einer viel grösseren Empfindlichkeit, als es bei irgend einer analytischen Methode möglich ist.

Wenn man eine Kette konstruiert:

$$Zn \mid \text{Elektrolyt} \mid Hg,$$

und nachdem die elektromotorische Kraft konstant geworden ist, ein wenig Zinkamalgam in die Quecksilberelektrode bringt, so wird die elektromotorische Kraft sofort erniedrigt.

Die Kette, die ich benutzte, hatte die gewöhnliche *H*-Form und war ziemlich gross (Fig. 1), und das Verbindungsrohr (*a*) war mit Glaswolle gefüllt, um Diffusion zu vermeiden.

Durch den Stöpsel des linken Schenkels ging ein dünnwandiges Glasrohr (*g*, 6 mm innerer Durchmesser), bis es das Quecksilber berührte. Im Inneren dieses Rohres befand sich der Platinverbindungsdraht, aber keine Flüssigkeit. Das zu prüfende Quecksilber konnte durch dieses Rohr direkt in das Quecksilber am Boden getropft werden. Diese Einrichtung war getroffen worden, weil ich gefunden hatte, dass, wenn das Quecksilber durch den Elektrolyten getropft wurde, eine Erniedrigung um einige Millivolt für einige Sekunden eintritt, ein An-

zeichen dafür, dass das Quecksilber während des Falles durch die Flüssigkeit elektrisch geladen wird und so eine plötzliche Änderung der Ladung der Quecksilberelektrode hervorruft. (Die Quecksilberelektrode war immer mit der Erde in Verbindung.) Dieselbe Wirkung wurde bemerkt, doch in viel geringerem Grade, wenn das Quecksilber durch das innere Rohr tropfte, das nur mit Kohlensäure gefüllt war. Wenn ich aber reines Quecksilber aus einer frisch hergestellten Kapillarpipette, deren Spitze unter das Quecksilber am Boden tauchte, ausfliessen liess, wurde keine Änderung der elektromotorischen Kraft bemerkt (Empfindlichkeit meines Lippmann-Elektrometers = 0·0002 Volt.) Selbstverständlich war das Quecksilber in der Pipette vor dem Eintauchen etwas von der Spitze zurückgetreten, so dass keine metallische Verbindung vorhanden war, bis es in das Quecksilber der Elektrode einzufliessen begann. Durch den Stöpsel des rechten Schenkels der Kette war ein amalgamierter Zinkstab (*Z*) eingefügt.

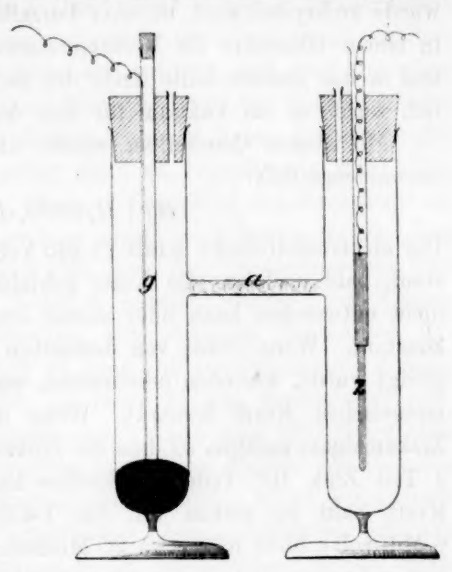



Fig. 1.

Als Elektrolyt wählte ich eine gesättigte Lösung von Quecksilberoxyd in mit Kohlensäure bei 25° gesättigtem Wasser.

Die ganze Untersuchung wurde ausgeführt in einem gewöhnlichen Ostwaldschen Thermostaten bei 25° ± 0·05. Auch die ganze Kette war immer mit Kohlensäure gesättigt, um die störenden Einflüsse des Sauerstoffs auf die elektromotorische Kraft auszuschliessen.

Natürlich wurden die Quecksilberionen im rechten Schenkel bald durch Zinkionen ersetzt, aber im linken Schenkel befand sich kein Zink[1]).

[1]) Es wird angenommen, dass das Quecksilber in Berührung mit einer Zinklösung kein Zink aus der Lösung aufnimmt, besonders in Gegenwart von Quecksilberionen in der Lösung. Aber wenn das, wenn auch nur in äusserst geringem Grade, der Fall ist, so muss es in Anbetracht des grossen Einflusses, den eine Spur von Zink auf die elektromotorische Kraft hat, sehr wichtig sein, und ich bin gerade mit einer Reihe von Versuchen über diesen Punkt beschäftigt.

Das reine Quecksilber für den Ausgangspunkt dieser Messungen wurde folgenderweise hergestellt: Kahlbaums reinstes Quecksilbernitrat wurde umkrystallisiert, in einer Porzellanschale zum Oxyd geglüht, dann in einem Glasrohre im Verbrennungsofen im Sauerstoffstrome zersetzt und in das äussere kalte Ende des Rohres hinüberdestilliert. Schliesslich wurde es im Vakuum für sich destilliert.

Mit diesem Quecksilber wurde eine Kette, wie oben beschrieben, zusammengestellt:

$$Hg \mid H_2O{\cdot}CO_2{\cdot}HgO \mid Zn.$$

Die elektromotorische Kraft (1·445 Volt) einer solchen Kette wird konstant, bald nachdem die Kette gebildet ist, und falls die Kohlensäure nicht entweichen kann oder immer ersetzt wird, bleibt sie wochenlang konstant. Wenn etwas von demselben Quecksilber mit der Pipette zugefügt wurde, wie oben beschrieben, wurde keine Änderung der elektromotorischen Kraft bemerkt. Wenn ich aber eine bestimmte Menge Zinkamalgam zufügte, so dass die Zinkkonzentration in der Elektrode auf 1 Teil Zink $10^8$ Teile Quecksilber kamen, fing die elektromotorische Kraft bald zu sinken an, bis 1·439 (d. h. eine Erniedrigung von 6 Millivolt), blieb hier etwa 20 Minuten konstant und stieg dann wieder, erst schneller und dann sehr allmählich und erreichte nach Stunden beinahe die alte Höhe (Diff. = 0·0005 Volt). Es scheint daher, als ob das Zink einige Zeit brauchte, um vom Boden nach der Oberfläche des Quecksilbers der Elektrode zu diffundieren, wo es in Lösung geht und dafür Quecksilber ausgefällt wird.

### Destillation von Quecksilber und Amalgamen.

Weinhold[1]) hat einen vorzüglichen Apparat für die Destillation des Quecksilbers im Vakuum beschrieben, wo das destillierte Quecksilber selber eine Quecksilberluftpumpe bildet. Weinholds Apparat ist mehrmals verändert und verbessert worden[2]). Aber der endgültige Apparat ist immer noch ziemlich kompliziert, man kann nur mit ziemlich grossen Mengen arbeiten, und es bleibt immer ziemlich viel undestilliert zurück. Aus dem Grunde wird vielfach noch das Quecksilber mit Säuren gereinigt oder auch durch Elektrolyse[3]), Wege, die nicht befriedigend sind, um wirklich reines Quecksilber zu erhalten.

---

[1]) Carls Rep. **9**, 69.

[2]) Clark, Phil. Mag. **17**, 24; Dunstan und Reymond, Phil. Mag. **29**, 367; Smith, Phil. Mag. **29**, 501; Nebel, Carls Rep. **23**, 236; Morse, Am. Chem. J. **7**, 60 etc.

[3]) Jäger, Zeitschr. f. Inst. 1892, 354.

Als ich Quecksilber für meine Untersuchungen über Kompressibilität zu reinigen hatte, versuchte ich, da mir kein Weinholdscher Destillierapparat zur Verfügung stand, Quecksilber in einem gewöhnlichen Destillierkolben, der mit der Wasserluftpumpe evakuiert wurde, zu destillieren, aber ich fand, dass es stiess und spritzte, und dass von einer Destillation keine Rede sein konnte. Wenn ich aber den Kolben mit der Quecksilberluftpumpe vollständig luftleer gemacht hatte, destillierte das Quecksilber ruhig und schnell, selbst ohne zu kochen, wie Michaelis auch beobachtet hat (loc. cit.). Dieser Unterschied im Verhalten des Quecksilbers in einem Vakuum und in einem evakuierten Gefässe mag wohl dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das Quecksilber das Glas nur in einem Toricellischen Vakuum benetzt, während bei Gegenwart von Luft eine Schicht derselben sich zwischen Quecksilber und Glas legt, und das Quecksilber sich im sogenannten sphäroidalen Zustand befindet, wie ein Tropfen Wasser auf einer heissen Eisenplatte; dann tritt leicht Überhitzung und Stossen ein. Wenn nun eine Blase eines indifferenten Gases in das Quecksilber kommt, so verhält das Gas sich wie ein Vakuum gegenüber dem Quecksilberdampfe. Wenn wir deshalb, wie bei vielen Operationen der organischen Chemie, durch ein fein ausgezogenes Kapillarrohr, das nahe am Boden des Kolbens mündet, irgend ein Gas langsam austreten lassen, kocht das Quecksilber ruhig. Auf diese Weise ist es eine ganz einfache Sache, jedes Quantum Quecksilber zu destillieren, auch wenn man nur die gewöhnliche Wasserluftpumpe und einen gewöhnlichen Destillierkolben zur Verfügung hat. Man wähle zwei Destillierkolben passender Grösse und füge sie zusammen, wie Fig. 2 zeigt. Der Kolben *A* muss einen langen Hals und ein langes Seitenrohr *b* haben. Ein fein kapillar ausgezogenes Rohr *c*, das nahe dem Boden des Quecksilbers endet, wird durch ein Stück Gummischlauch dicht über der etwas zusammengezogenen Öffnung *d* des Halses eingefügt. Bei *E* ist ein Gummischlauch auf das Rohr gesetzt, und ein Quetschhahn reguliert den Gaseintritt. Der Kolben *A* steht in einem Sandbade und ist von einem Mantel *m* umgeben (einem grossen Becherglase ohne Boden und mit seitlich ausgesprengtem Schlitze, das mit einem Asbestdeckel bedeckt wird).

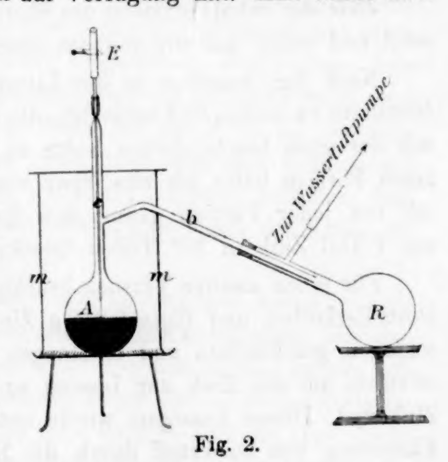


Fig. 2.

Der ganze Apparat lässt sich leicht in kurzer Zeit in jedem Laboratorium zusammenstellen, und wenn die Destillation erst im Gange ist, ist keine weitere Aufmerksamkeit nötig, und man kann ganz sicher destillieren, bis alles übergegangen ist. Man kann einige Gramm oder ein paar Kilogramm destillieren (ungefähr 200 g pro Stunde).

Mit diesem Apparate habe ich auch Amalgame destilliert. In diesem Falle ersetzte ich den Kolben (*R*) der Vorlage durch ein langes, weites Kugelrohr, das zehn Kugeln trug. Nachdem ungefähr $^1/_{10}$ des Quecksilbers sich in der äussersten Kugel angesammelt hatte, wurde sie abgeschmolzen, und so jede folgende.

Zunächst nahm ich ein Amalgam bestehend aus 500 g Quecksilber und 5 g Zink, das elektrolytisch im Quecksilber aus einer Zinksulfatlösung niedergeschlagen worden war. Das Amalgam wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet und unter sorgfältiger Vermeidung aller Oxydation in den Kolben gebracht. Bei diesem Versuche hatte ich den Apparat mit einer Krämerschen Quecksilberluftpumpe vollständig luftleer gemacht, anstatt unter vermindertem Drucke und mit Zutritt der Luftbläschen durch das Kapillarrohr zu arbeiten. Ich destillierte 200 g in der Stunde, das Quecksilber kochte nicht, und die Oberfläche blieb ganz blank. Das Destillat wurde in Teilen zu ungefähr 50 g aufgesammelt. Gegen das Ende des Prozesses sah man am Rande des Amalgams Zink sich auskrystallisieren; aber die Destillation wurde fortgesetzt, bis das Zink ganz „trocken“ erschien.

Jede der zehn Portionen des überdestillierten Quecksilbers sah glänzend und schön aus wie reinstes Quecksilber.

Nach den Angaben in der Litteratur hatte ich erwartet, Zink im Destillate zu finden, und versuchte, die Zinkkonzentration in jeder Portion mit der oben beschriebenen Kette zu bestimmen. Aber in keiner einzigen Portion hatte ich eine Spur von Zink entdecken können, obwohl ich von jeder Portion genug dem Quecksilber der Elektrode zufügte, um 1 Teil Zink in $10^8$ Teilen Quecksilber nachweisen zu können.

Für einen zweiten Versuch brachte ich 706·5 g Quecksilber in einen Destillierkolben und fügte 8·218 g Zink zu, das elektrolytisch niedergeschlagen, geschmolzen und in Stangen gegossen worden war. Beim Erwärmen, um das Zink zur Lösung zu bringen, entstand eine Haut von Zinkoxyd. Dieses Amalgam wurde unter 17 mm Druck destilliert, unter Einleitung von Stickstoff durch die Kapillare. Die erste Portion, die überdestillierte, war fein verteilt, staubförmig, aber nachdem ich abgeschmolzen und geschüttelt hatte, gewann sie allmählich das gewöhnliche

Aussehen, nur dass eine Haut vorhanden war, die entweder aus fein verteiltem Quecksilber oder Zink oder beiden gemischt bestand.

Jede Portion enthielt weniger und weniger von der Haut, und die letzte war völlig glänzend. Das Amalgam kochte ruhig ohne Stossen und Spritzen. Ich erwartete nun, Zink zu finden, weil die ersten Portionen des Destillats schmutzig aussahen. Ich filtrierte durch ein Filter mit einem Stecknadelloche an der Spitze. Das Filtrat war glänzendes reines Quecksilber, und durch Prüfung in der Kette war keine Spur Zink nachzuweisen. Die Haut aber enthielt Zinkoxyd.

So scheint es, dass bei der Destillation von Zinkamalgam, das mit einer Haut von Zinkoxyd bedeckt ist, das Zinkoxyd, als ein leichtes, trockenes Pulver mechanisch von den Quecksilberdämpfen mit hinübergerissen wird, aber von Zink destilliert keine Spur über.

Diese Thatsache erklärt, dass V. Meyer zwölfmal zu destillieren hatte, bis sein Destillat keinen Rückstand hinterliess. Durch das Spritzen und Stossen ferner, das eintritt, wenn man nicht im Torricellischen Vakuum destilliert, wird die Angabe erklärt, die sich in der Litteratur findet, dass Metalldämpfe mit den Quecksilberdämpfen überdestillierten.

Das nächste Metall, dem ich meine Aufmerksamkeit widmete, war Kadmium. Ich nahm ein Amalgam, bestehend aus 418·75 g Quecksilber und 5·25 g Kadmium, das elektrolytisch aus einer Kadmiumsulfatlösung in Quecksilber niedergeschlagen worden war. Das Amalgam wurde sorgfältig gewaschen, getrocknet und mit Vermeidung aller Oxydation in den Destillierkolben gebracht. Die Oberfläche war glänzend und blieb es während der ganzen bei 15 mm Druck ausgeführten Destillation. Das Destillat wurde in fünf Portionen gesammelt, die alle glänzend waren und als reines Quecksilber erschienen. Die Probe mit der Kette fiel ebenfalls negativ aus. Kadmium hat allerdings nicht einen so grossen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Kette wie Zink; ich habe gefunden, dass 1 Teil *Cd* auf $4.10^6$ Teile *Hg* die elektromotorische Kraft der Kette um zwei Millivolts erniedrigt.

Kadmiumamalgam lässt sich viel leichter oxydfrei herstellen als Zinkamalgam. Beim Einfliessenlassen des Kadmiumamalgams aus der Pipette in das Quecksilber der oben beschriebenen Kette, konnte ich bemerken, dass eine kleine Zeit verstrich, bevor die elektromotorische Kraft der Kette sich änderte, deutlich eine längere Zeit als beim Zink; und ferner dauerte es auch länger, bis die Kette ihre elektromotorische Kraft wiedergewann; das ist ein Beweis für eine im Verhältnis zum Zink langsamere Diffusion des Kadmiums.

Bei der Destillation des Zinkamalgams schied sich am Ende festes Zink aus in trockenem, krystallinischem, grauweissem Zustande, bei der Destillation des Kadmiumamalgams aber blieb der Rückstand flüssig, als das Quecksilber aufhörte überzudestillieren. In beiden Fällen waren Temperatur und Druck so reguliert, dass das Quecksilber bei ungefähr 210° überdestillierte. Am Ende der Destillation war die Temperatur nicht gestiegen. So scheint es, dass bei ungefähr 210° Kadmium und Quecksilber in allen Verhältnissen mischbar sind, aber Zink und Quecksilber nicht. Es handelt sich hier im allgemeinen um die Trennung eines flüssigen Gemisches durch fraktionierte Destillation, und ob ein fremdes Metall mit dem Quecksilber überdestilliert oder nicht, hängt davon ab, ob das fremde Metall bei dieser Temperatur überhaupt Dampftension hat oder nicht. Im allgemeinen muss man jedem festen oder flüssigen Körper eine Dampftension zuschreiben[1], d. h. die Fähigkeit, bei einer gegebenen Temperatur in die Dampfform überzugehen. Wir müssen annehmen, dass bei der Temperatur, bei der Quecksilber destilliert, alle Metalle eine gewisse Dampftension haben, aber Zahlenwerte sind, soweit ich finden kann, hierüber nicht vorhanden, nicht einmal annähernde. Quecksilber, das dem Zink sehr ähnlich ist, hat bei 50° eine Dampftension von 0·112 mm nach Regnault, nach Hertz[2]) 0·013 mm, nach Ramsay und Young[3]) 0·015 mm. Aber das ist 90° über dem Schmelzpunkte des Quecksilbers; Zink dagegen ist bei der Temperatur in unserem Experiment (210°) 209° unter seinem Schmelzpunkte (419°), und wenn Zink bei dieser Temperatur eine Dampftension hat, muss etwas mit den Quecksilberdämpfen überdestillieren. Die Summe der Partialdrucke der Dämpfe eines flüssigen Gemisches muss notwendigerweise geringer sein, als die Summe der Dampftensionen der reinen Elemente bei einer gegebenen Temperatur; d. h. der Partialdruck des Zinkdampfes, wenn das Zink in Quecksilber gelöst ist, ist immer geringer, als der normale Zinkdampf bei dieser Temperatur, und je geringer die Konzentration des Zinks im Amalgam ist, desto geringer ist die Zinkdampftension.

Beim zweiten Versuche begann das Zink sich gegen das Ende der Destillation auszuscheiden, und die letzte Portion wurde von der Mischung destilliert: Zink + Zinkamalgam, gesättigt mit Zink bei 210°. Unter diesen Bedingungen ist der Partialdruck des Zinkdampfes der Normaldruck des Zinks bei 210°, und der Partialdruck des Quecksilbers

---

[1]) Ostwald, Analytische Chemie 31.
[2]) Wied. Ann. 17, 193.
[3]) Journ. Chem. Soc. 49, 37.

bleibt konstant, solange Quecksilber überdestilliert, und konnte nicht weit von 20 mm sein. Aus diesen Thatsachen lässt sich eine obere Grenze der Zinkdampftension bei 210° ausrechnen, da wir wissen, dass im Destillate weniger als 1 Teil Zink auf $10^8$ Teile Quecksilber war; denn nach Ostwald[1]) ist: $q_1 : q_2 = p_1\, d_1 : p_2\, d_2$, wo $q_1$ der Anteil des Zinks im Destillate ist, $q_2$ Anteil des Quecksilbers, $p_1$ und $p_2$ die Dampftension von Zink, bez. Quecksilber, und $d_1$ und $d_2$ die betreffenden Dampfdichten. Wir kennen nun $p_2 = 20$ mm $d_1 = 65$, $d_2 = 200$. Nehmen wir nun an, dass gerade 1 g Zink in $10^8$ g Quecksilber im Destillate vorhanden war, dann haben wir aus $^1/_{10^8} = p_1 \cdot {}^{65}/_{20 \times 200}$:

$$p_1 = 0{\cdot}0000006 \text{ mm},$$

d. h. die Dampftension des Quecksilbers ist mehr als $3{\cdot}10^7$ mal so gross als die des Zinks bei 210°. Diese Zahl ist natürlich nicht die Dampftension des Zinks bei 210°; sie ist sicher zu hoch und nur als eine Annäherung anzusehen, da ich kein Zink im Destillate finden konnte. Sie bedeutet einfach die Grenze, die wir mit unserem Messverfahren bis jetzt haben erreichen können. Wenn man mit feineren Methoden Zink quantitativ im Destillate nachweisen könnte, so würde uns das ein Mittel an die Hand geben, die Dampftension des Zinks wirklich zu berechnen.

Es würde wünschenswert sein, auch Metalle wie Blei, Zinn und Wismut, die so häufig das Quecksilber verunreinigen, zu untersuchen, aber diese sind nicht so weit vom Quecksilber in der Spannungsreihe entfernt, dass sie die elektromotorische Kraft der Quecksilberelektrode in einem so hohen Grade wie Zink und Kadmium beeinflussen.

| | | |
|---|---|---|
| Der Schmelzpunkt des | *Zn* ist | 419 ° |
| | *Pb* | 327·7 |
| | *Cd* | 320·7 |
| | *Bi* | 269·2 |
| | *Sn* | 232 |

Die Destillation von Quecksilber, das etwa diese Metalle enthält, geht bei ungefähr 200° vor sich, das heisst unter dem Schmelzpunkte aller dieser Metalle. Die Resultate, die wir bei den Versuchen mit Zink und Kadmium erhalten haben, lassen sich zweifelsohne auf alle diese Metalle übertragen.

### Andere Methoden, Quecksilber zu reinigen.

Zahlreiche Methoden, Quecksilber zu reinigen, sind angegeben worden. Crafts[2]) z. B. saugt staubfreie Luft durch Quecksilber, das sich in

[1]) Lehrbuch d. allg. Chemie **1**, 642. 2. Aufl.

[2]) Bull. Soc. Chim. **49**, 856.

einem geneigten Rohre befindet. Hierbei werden die fremden Metalle oxydiert, und die Oxyde werden von der Luft nach dem oberen Teile des Rohres gerissen. Er behauptet, dass 48 Stunden genügten, das Quecksilber zu reinigen. Bei einem Versuche mit Zinkamalgam (0·5% *Zn*) konnte ich nach 48 Stunden leicht Zink nachweisen und Spuren noch nach 72 Stunden. Es ist eine saubere und interessante Methode, aber es dauert sehr lange, auch die letzten Spuren zu entfernen.

Zur Reinigung mit Säuren auf nassem Wege sind viele Methoden und Apparate beschrieben worden; z. B. Salpetersäure, ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, Schwefelsäure und Kaliumbichromat[1]). Ein elektrolytischer Weg ist, das zu reinigende Quecksilber als Anode zu nehmen und als Elektrolyt eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilber[2]).

Durch alle diese Methoden kann man aber diejenigen Metalle nicht entfernen, die in der Spannungsreihe unter dem Quecksilber stehen, z. B. Platin, Gold; nur Metalle über dem Quecksilber lassen sich entfernen, und je weiter sie vom Quecksilber in der Spannungsreihe entfernt stehen, desto schneller und leichter, und deshalb desto vollständiger lassen sie sich entfernen. Deshalb scheint es geratener, anstatt der obigen Reagenzien eine Lösung eines Quecksilbersalzes zu nehmen, das man am besten ansäuert. Wenn man mit einer solchen Lösung Quecksilber, das fremde Metalle enthält, in Berührung bringt, dann werden die fremden Metalle, soweit sie über dem Quecksilber in der Spannung stehen, als Ion in Lösung gehen, und eine äquivalente Menge Quecksilber wird ausgefällt.

Zinkamalgam (0·5%) wurde in einem Scheidetrichter mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat in verdünnter Salpetersäure zusammengebracht und 20 Min. geschüttelt. Eine sehr starke Wärmeentwickelung trat ein. Dann wurde das so erhaltene Quecksilber in einem zweiten Scheidetrichter mit einer frischen Lösung behandelt, dann verschiedene Male mit Wasser ausgewaschen und schliesslich getrocknet. Solches Quecksilber liess keinen Zinkgehalt in der Prüfungskette erkennen, d. h. es war weniger Zink als $1:10^8$ vorhanden.

Bei anderen Metallen, die nicht soweit vom Quecksilber in der Spannungsreihe entfernt stehen, würde eine längere Zeit nötig sein, und sie würden nicht so vollständig entfernt werden.

Für die Entfernung fremder Metalle auf nassem Wege sind Scheidetrichter sehr zweckmässig. Man kann in einem Gefässe mit einer sauren

[1]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 204.
[2]) Jäger, Wied. Ann. **48**, 209.

Lösung von Quecksilbernitrat in verdünnter Salpetersäure alles schmutzige und gebrauchte Quecksilber sammeln und es vor dem Gebrauche in einem Scheidetrichter mit einer frischen solchen Lösung gut schütteln, mit Wasser gut auswaschen und dann vom Scheidetrichter aus durch ein Filter mit Stecknadelloch an der Spitze fliessen lassen. Das so behandelte Quecksilber ist schön glänzend und rein und für den gewöhnlichen Gebrauch fertig. Um die letzten Spuren von Metallen, die nahe unter dem Quecksilber in der Spannungsreihe stehen, zu entfernen, kann man das Quecksilber schliesslich mit dem oben beschriebenen Apparate destillieren.

## Zusammenfassung.

1. Beschreibung einer Kette von konstanter elektromotorischer Kraft, welche einen sehr empfindlichen Apparat darstellt, um die Spuren fremder Metalle im Quecksilber nachzuweisen.

2. Eine einfache Methode Quecksilber aus einem gewöhnlichen Destillierkolben unter Anwendung der Wasserluftpumpe zu destillieren.

3. Die Angaben in der Litteratur, dass fremde Metalle mit dem Quecksilber überdestillieren, sind irrtümlich, sofern das Stossen und Spritzen vermieden werden; aber etwa vorhandene trockene Metalloxyde werden von den Quecksilberdämpfen mit hinübergerissen.

4. Bei 210° ist die Dampftension des Quecksilbers mindestens $3.10^7$mal so gross als die des Zinks; das ist aber nur ein unterer Grenzwert.

5. Eine einfache Methode, Quecksilber auf nassem Wege zu reinigen.

University of Michigan, April 1900.

---

# Der Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt[1]).

Von

**N. J. van der Lee.**

(Mit einer Figur im Text.)

### Einleitung.

Vor einiger Zeit machten Rothmund[2]), wie auch Kuenen und Robson[3]) Mitteilung über das Verhalten von Gemischen von Flüssigkeiten, welche sich nicht in allen Verhältnissen gegenseitig lösen.

Die hier mitzuteilenden Versuche behandeln das nämliche Thema; ich habe einige Versuchsreihen an Phenolwassergemischen ausgeführt zwecks Bestimmung des Einflusses, welchen der Druck auf die gegenseitige Löslichkeit dieser Flüssigkeiten ausübt.

Die Beschreibung der Erscheinung der teilweisen Löslichkeit, wie dieselbe bei niederen Drucken beobachtet wird, findet sich in den zitierten Abhandlungen; daselbst findet sich gleichfalls eine Litteraturübersicht. Ich möchte indes schon jetzt darauf hinweisen, dass die älteren Untersuchungen in dieser Richtung (van der Waals, Alexejew, de Kowalski) keinen Aufschluss über einen etwaigen Einfluss des Druckes ergeben haben.

### 1. Experimentelles.

Die Gemische, welche dem Drucke unterworfen wurden, gab ich in Röhren aus schwerem Glase; dieselben waren etwa 36 cm lang und hatten einen Durchmesser im Lichten von etwa 3 mm. An der einen Seite waren sie geschlossen. Diese Rohre waren, wie die Cailletetschen, mit einer Erweiterung versehen und wurden wie jene, in die zur Cailletetschen Pumpe gehörigen Montur eingekittet.

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. Amsterdam, Delsman und Nolthenius, 1898.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **28**, 342 (1899).

Zur Vermeidung etwaiger Störungen durch den Alkaligehalt des Glases wurden die Röhren vor den Versuchen ausgedämpft, sodann in bekannter Weise gereinigt und getrocknet.

Ich bereitete nun durch Wägung ein Gemisch von bekannter Phenolkonzentration; hatte das Gemisch eine solche Zusammensetzung, dass es bei Zimmertemperatur nicht homogen war, so wurde es geschüttelt, bis eine Emulsion entstanden war. Sodann wurde, während die beiden Phasen noch vollständig gemischt waren, ein gewisses Quantum dieser Emulsion in einen langen Kapillartrichter gegossen, welcher bis auf den Boden des Versuchsrohres reichte.

Das Phenol, welches bei den Versuchen zur Verwendung kam, war von Merck geliefert worden. Die Reinheit wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes kontrolliert. Es wurde in geschmolzenen Glasröhrchen, welche jedes die für einen Versuch erforderliche Quantität enthielten, aufgehoben.

Nachdem das Versuchsrohr fertig war, wurde ein Rührer hineingebracht. Dieser bestand aus einer in Glas eingeschmolzenen Nähnadel; an jedes Ende derselben war eine kleine Glaskugel angeschmolzen.

Während der Versuche wurde dieser Rührer mittels eines Elektromagnets hin und her bewegt.

Nachdem nun weiter jegliche Luftblasen aus dem Flüssigkeitsgemisch vertrieben waren, wurde das Versuchsrohr vorsichtig mit Quecksilber angefüllt. (Dasselbe blieb in der Kapillare hängen.)

Sodann setzte ich das Rohr umgekehrt in einen kleinen mit Quecksilber gefüllten Behälter.

Dieser wurde mit dem Versuchsrohr in ein starkes stählernes Reservoir eingesetzt, welches mittels einer Schraubenmutter verschlossen wurde. Das Reservoir wurde dann mit der Druckpumpe verbunden.

Der obere (kapillare Teil) des Versuchsrohrs durchsetzte die Schraubenmutter und war von einer Thermostatvorrichtung umgeben. Diese bestand aus zwei konzentrischen Glascylindern. Im inneren Cylinder befand sich also das Versuchsrohr. Der ringförmige Raum, welcher von beiden Cylindern eingeschlossen wurde, war mittels eines Kautschukpfropfens abgeschlossen. In diesem Raum lag etwas Quecksilber am Boden, während darauf Äthylalkohol geschichtet war. In dieser Flüssigkeit befand sich eine Widerstandsspirale, welche um den inneren Cylinder gewickelt war, und durch welche ein Wechselstrom ging, welcher den Alkohol zum Sieden brachte.

Das Siedegefäss stand mit einem Windkessel in Verbindung, in welchem mittels einer Wasserluftpumpe der Druck beliebig geändert werden

konnte; es enthielt ausser dem Versuchsrohr ein Thermometer, welches mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrollierten Instrument verglichen worden war.

Ausserdem aber befand sich in dem Siedegefäss eine kleine Blechbüchse, welche, von einer Drahtrolle magnetisiert, auf und ab bewegt wurde und in dieser Weise den Rührer im Versuchsrohr in Bewegung versetzte. Die Drahtrolle umgab den äusseren Glascylinder; die speziell dazu ausgeführten Versuche zeigten, dass von irgend welchem Einfluss der in dieser Rolle von dem elektrischen Strom entwickelten Wärme auf die Temperatur des Siedegefässes nicht die Rede war.

Der innere Cylinder wurde an beiden Seiten mit Baumwolle abgeschlossen. Vorversuche ergaben, dass der benutzte Teil des inneren Cylinders an allen Stellen die nämliche Temperatur aufwies, während es ausserdem sehr bequem war, durch Änderung des Druckes eine andere Temperatur zu erhalten, welche während einer beliebig langen Zeit konstant gehalten werden konnte.

Das Gemisch wurde nun erst angenähert auf diejenige Temperatur gebracht, bei welcher das Eintreten der Homogenität erwartet wurde.

Sodann wurde die betreffende Temperatur in der von Alexejew beschriebenen Weise genauer bestimmt, zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann aber bei höheren Drucken.

Ich beobachtete (vergleiche Rothmund l. c.) in der Nähe der kritischen Mischungstemperatur das auch schon früher von anderen beschriebene Eintreten einer Opalescenz.

Der Einfluss des Druckes zeigt sich am deutlichsten in der Nähe der genannten Temperatur. Ich brachte das Gemisch zuerst ein wenig oberhalb der kritischen Temperatur: dann war die Flüssigkeit vollkommen klar. Nachdem die Temperatur einige Zeit hindurch konstant erhalten war, wurde der Druck langsam erhöht. Bei etwa 30 Atmosphären zeigte sich im oberen Teil des Rohres eine kleine weisse Wolke, welche sich beim Rühren durch die ganze Flüssigkeit verteilte. Wurde das Rühren eingestellt und der Druck erhöht, so vergrösserte sich die Wolke, bis dieselbe endlich den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum erfüllte. Die Opalescenz verschwand nicht, wenn man den Druck und die Temperatur konstant hielt; bei niederen Drucken wurde dieses während einer Stunde fortgesetzt.

Bei höheren Drucken wurde der Druck zwar nicht während so langer Zeit konstant gehalten (zur Verminderung der Gefahr des Zerspringens des Versuchsrohres), indes stets lange genug, um den Einfluss von Temperaturänderungen als ausgeschlossen betrachten zu dürfen.

Brachte man den Druck wieder auf 1 Atm., so verschwand die Trübung langsam.

Wurde der Druck plötzlich stark erniedrigt, so beobachtete man folgendes: im ersten Moment verschwand die Wolke beinahe gänzlich. Nur im oberen Teil des Rohres blieb ein kleiner Teil derselben zurück, welcher sich plötzlich vergrösserte und bald darauf gänzlich zum Verschwinden kam. Dieses Wiedererscheinen der Wolke, welches indes nur sehr kurz dauerte, lässt sich meiner Ansicht nach aus der Abkühlung durch die eingetretene Volumvergrösserung erklären.

Aus Obigem dürfen wir schliessen, dass die Mischungstemperatur des Systems Phenol—Wasser durch Druckzunahme erhöht wird, m. a. W. die Löslichkeit wird durch Druckzunahme erniedrigt.

Die nachstehend verzeichneten Messungen bilden Belege zu diesem Resultate:

22 % $x = 0.05$

| Druck: | norm. | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 Atm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 66·7 | 66·7 | 66·9 | 67 | 67·1 | 67·2 | 67·3 |

34 % $x = 0.09$

| Druck: | norm. | 30 | 60 | 90 | 105 | 130 Atm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 67·6 | 67·6 | 67·8 | 67·8 | 68 | 68·1 |

38 % $x = 0.11$

| Druck: | norm. | 60 | 90 |
|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 67·3 | 67·5 | 67·7 |

47 % $x = 0.15$

| Druck: | norm. | 60 | 90 | 120 Atm. |
|---|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 64·8 | 65·1 | 65·3 | 65·3 |

49 % $x = 0.16$

| Druck: | norm. | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 Atm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 65 | 65 | 65·1 | 66·2 | 65·3 | 65·5 | 65·6 |

55 % $x = 0.18$

| Druck: | norm. | 30 | 60 | 90 Atm. |
|---|---|---|---|---|
| Mischungstemp.: | 61·2 | 61·2 | 61·3 | 61·3 |

In den obigen Tabellen ist die Menge Phenol der Gemische in Prozenten angegeben.

## 2. Diskussion der Ergebnisse.

Bekanntlich wird bei der graphischen Darstellung mit Hilfe der $\psi$-Fläche (freie Energie) von Gemischen die Zusammensetzung stets gegeben durch die Grösse $x$.

Dabei denken wir uns, dass von der einen Komponente (Wasser) $M_1$ $(1 - x)$ Gewichtsteile vorhanden sind, von der zweiten (dem Phe-

nol) $M_2 x$ Gewichtsteile, wo $M_1$ und $M_2$ die Molekulargewichte der betreffenden Stoffe sind.

Im Anschluss an die oben mitgeteilte Beobachtung, dass in dem hier untersuchten Falle die Mischungstemperatur durch Druckzunahme erhöht wird, möchte ich bemerken, dass, falls dasselbe bei dem System Anilin—Wasser der Fall sein sollte, de Kowalski bei seinen Untersuchungen diese Erscheinung nicht hat beobachten können. Dieser Forscher brachte ja das betreffende Gemisch auf eine Temperatur, welche etwas unterhalb der Mischungstemperatur lag, und versuchte sodann, das Gemisch durch Druckerhöhung homogen zu machen. Tritt nun aber Erhöhung der Mischungstemperatur bei Druckzunahme ein, so wird unter diesen Druckverhältnissen die Inhomogenität bestehen bleiben.

Für die Diskussion der beobachteten Erscheinungen ist es bequem, die bereits genannte $\Psi VX$-Fläche zu benutzen.

Wenn wir die zu der betreffenden Phase gehörigen Grössen durch die Indizes 1 und 2 unterscheiden, so können wir zunächst etwas über das Verhältnis $\frac{dp}{dx_1}$ und $\frac{dp}{dx_2}$ aussagen, d. h. über das Verhältnis $\frac{\text{Druckzunahme}}{\text{Zunahme von } x}$ für jede der Phasen, wenn wir von einem Paar koëxistierender Phasen zu einem zweiten Paare schreiten.

In dem Faltenpunkte (dem Punkte, welcher die Zusammensetzung bei der kritischen Lösungstemperatur darstellt) ist $x_1 = x_2$. Befinden wir uns in der Nähe dieses Punktes, so wird, abgesehen von etwaigen Komplikationen, da stets $x_2 > x_1$ oder $x_1 > x_2$ das Vorzeichen von $dx_1$ demjenigen von $dx_2$ entgegengesetzt sein müssen. Die Quotienten $\frac{dp}{dx_1}$ und $\frac{dp}{dx_2}$ haben somit entgegengesetzte Vorzeichen, und hieraus ist leicht zu ersehen, dass die Flüssigkeitsfalte ihre Öffnung nach der $x$-Axe wendet.

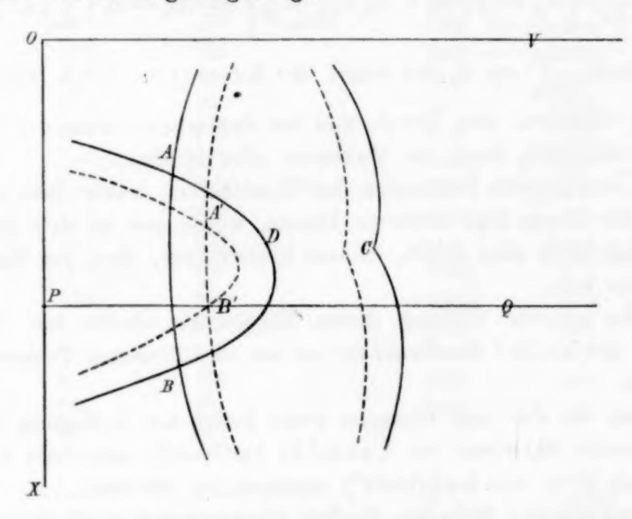
Nun hat aber van der Waals gezeigt, dass, wenn bei dem Mischen zweier Stoffe keiner dieser beiden eine Association oder Dissociation der Molekeln aufweist, bei Temperaturerhöhung die Projektion der Connodalkurve auf der $VX$-Fläche innerhalb der Projektion der korrespondierenden Connodalkurve bei niedrigerer Temperatur fällt.

Es sei nun $ABC$ (s. Fig.) die Connodalkurve der Dampfflüssigkeitsfalte, $ABD$ diejenige der Flüssigkeitsfalte bei der Temperatur $T$; es seien weiter die punktierten Linien diese Kurven bei der Temperatur $T + dT$.

Wird der $x$-Wert des Gemisches durch $OP$ dargestellt, so ist $PQ$ der Durchschnitt der Fläche $XOP$ mit der $XV$-Fläche.

Befinden wir uns nun auf der Kurve $PQ$ innerhalb des Dreiecks $ABC$, so koëxistieren zwei Flüssigkeitsphasen und eine Gasphase. Wird das Volumen verringert, so findet eine Abnahme der Gasphase statt, und diese kommt zum Verschwinden, wenn man in dem Schnittpunkte der Linien $AB$ und $PQ$ angekommen ist. Dieser Punkt stellt die Verhältnisse dar in dem Augenblicke, wo in dem Experiment die Mischung erwärmt wird.

Es wurde ja dabei dem Auftreten der Gasphase durch die Art des Füllens vollständig vorgebeugt.




Wird nun die Temperatur erhöht, so ändern sich die Phasen derart, dass ihre Connodalkurven sich nach innen verschieben. Infolgedessen gehen die Punkte $A$ und $B$ auf einander zu; in dem Augenblicke, wo dieselben in die Lage $A'$ $B'$ gekommen (es fällt dann $B'$ in $PQ$), ist eine der beiden Flüssigkeitsphasen verschwunden. Das Gemisch ist dann wieder klar.

Wird aber der Druck erhöht, so kommt man auf die Regelfläche der Flüssigkeitsfalte: die Flüssigkeit hat sich aufs neue getrübt, indem wiederum zwei Flüssigkeitsphasen vorhanden sind. Erhöhung der Temperatur bringt die Trübung zum Verschwinden, wie der Versuch auch ergab.

### 3. Der Dampfdruck der Phenolwassergemische.

Eine besondere Erscheinung tritt ein, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung die Punkte $A$ und $B$ zusammenfallen. Da diese Punkte koëxistierende Phasen darstellen, ergiebt sich dann, dass die beiden Connodalkurven sich nach innen verschieben, und zwar derart, dass der Berührungspunkt ein Faltenpunkt der Connodalkurve der Flüssigkeitsfalte ist.

In diesem Faltenpunkte ist $\frac{d^2E}{dx^2} = 0$, und da wir wissen, dass:

$$\frac{dp}{dx}\left\{V_2 - V_1(x_2 - x_1)\left(\frac{do_1}{xd_1}\right)_p\right\} = (x_2 - x_1)\frac{d^2E}{dx^2},$$

so wird auch $\frac{dp}{dx_1} = 0$, das heisst, die Kurve $p = f(x_1)$, welche die Beziehung zwischen dem Druck und der Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase darstellt, zeigt ein Maximum oder Minimum.

Eine ausführliche Diskussion der Einzelheiten, welche man aus der $\psi$-Fläche für diesen Fall herleiten könnte, würde uns zu weit führen[1]). Ich begnüge mich also damit, darauf hinzuweisen, dass ein Maximum zu erwarten war.

Zwecks näherer Prüfung dieses Ergebnisses durch den Versuch war somit der Verlauf der Druckkurven bei verschiedenen Temperaturen festzulegen.

Da mir zur Zeit der Versuche keine Daten zur Verfügung standen (später wurden dieselben von Lehfeldt bestimmt), ermittelte ich dieselben nach einer von Lehfeldt[2]) angegebenen Methode.

Aus praktischen Gründen wurden Temperaturen oberhalb der kritischen Mischungstemperatur gewählt.

| 4·8 % | $x = 0·01$ | 10·1 % | $x = 0·02$ | 18·9 % | $x = 0·04$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | $P$ in mm | $T$ | $P$ in mm | $T$ | $P$ in mm |
| 72·4 | 263 | 77·2 | 321 | 72·2 | 260 |
| 73·9 | 280 | 77·3 | 323 | 72·3 | 262 |
| 74·9 | 291 | 77·5 | 325 | 72·9 | 269 |
| 75·1 | 294 | 81·9 | 388 | 73·7 | 277 |
| 76·1 | 306 | 85 | 438 | 75·5 | 299 |
| 77·4 | 323 | | | 75·7 | 301 |
| 78·5 | 338 | | | 76·5 | 312 |
| 79·9 | 357 | | | 77·7 | 328 |
| 81·6 | 382 | | | 77·9 | 331 |
| 83 | 403 | | | 78·9 | 344 |

[1]) Siehe die Originalarbeit S. 65. [2]) Phil. Mag., Juli 1898.

| 4·8 % | $x = 0·01$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 83·8 | 416 |
| 85·4 | 443 |
| 86·6 | 464 |
| 87 | 471 |

| 10·1 % | $x = 0·02$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |

| 18·9 % | $x = 0·04$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 79·6 | 353 |
| 80·5 | 367 |
| 81·6 | 384 |
| 83 | 405 |
| 84·4 | 428 |

| 33·6 % | $x = 0·09$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 71·2 | 251 |
| 72·2 | 261 |
| 73·1 | 272 |
| 74·1 | 284 |
| 74·4 | 288 |
| 75·5 | 300 |
| 76·7 | 315 |
| 76·9 | 318 |
| 77 | 319 |
| 77·7 | 328 |
| 78·7 | 343 |
| 79·4 | 352 |
| 79.9 | 360 |
| 80·9 | 375 |
| 81·6 | 385 |
| 82·6 | 400 |
| 84·2 | 426 |
| 85 | 440 |

| 50·9 % | $x = 0·17$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 71·2 | 251 |
| 71·4 | 253 |
| 72·4 | 264 |
| 73·7 | 277 |
| 74·6 | 289 |
| 76 | 306 |
| 77·2 | 321 |
| 78·3 | 337 |
| 79·3 | 351 |
| 81·3 | 378 |
| 81·8 | 386 |
| 82·8 | 401 |
| 83·8 | 417 |
| 85·6 | 448 |
| 86·6 | 462 |
| 86·7 | 468 |
| 86·8 | 470 |

| 77·2 % | $x = 0·39$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 73·3 | 253 |
| 73·5 | 254 |
| 74·5 | 262 |
| 75·5 | 276 |
| 76·5 | 282 |
| 77·7 | 296 |
| 78·9 | 311 |
| 79·3 | 315 |
| 80·6 | 330 |
| 81 | 336 |
| 81·6 | 344 |
| 83·2 | 367 |
| 84·4 | 387 |
| 86·2 | 419 |
| 86·4 | 422 |
| 87·6 | 444 |

| 84 % | $x = 0·5$ |
|---|---|
| $T$ | $P$ in mm |
| 75·9 | 212 |
| 76·3 | 215 |
| 77·5 | 229 |
| 77·9 | 234 |
| 79·7 | 253 |
| 81·6 | 274 |
| 82·8 | 287 |
| 85·8 | 323 |
| 89 | 381 |
| 89·1 | 382 |
| 89·4 | 389 |

Aus obigen Versuchen lässt sich die folgende Reihe durch Interpolation finden:

| % | K | 75° | 77° | 79° | 81° | 83° | 85° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 289 | 314 | 340 | 369 | 400 | 433 |
| 5 | 0·01 | 293 | 318 | 344 | 373 | 403 | 436 |
| 10 | 0·09 | 294 | 319 | 345 | 374 | 405 | 438 |
| 19 | 0·04 | 294 | 319 | 345 | 374 | 405 | 438 |
| 34 | 0·09 | 294 | 319 | 346 | 375 | 406 | 440 |
| 51 | 0·17 | 294 | 319 | 345 | 374 | 404 | 438 |
| 77 | 0·39 | 268 | 289 | 310 | 336 | 364 | 397 |
| 84 | 0·5 | 201 | 223 | 245 | 267 | 290 | 311 |

Zeichnet man für jede Temperatur die Kurve $p = f(x_1)$, so weisen diese Kurven ein Maximum auf, welches jedoch aus obigen Daten nicht genau bestimmt werden kann.

### 4. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit habe ich gezeigt, dass:

1. Die kritische Mischungstemperatur von Phenolwassergemischen sich, in Übereinstimmung mit van der Waals Theorie der Lösungen durch Druckzunahme, ändert.

2. Dieselbe bei Steigung des äusseren Druckes ebenfalls steigt.

3. Die Kurve, welche den Dampfdruck der Gemische als Funktion der Zusammensetzung der Dampfphasen darstellt, ein Maximum aufweist, welche Thatsache gleichfalls mit der Theorie in Übereinstimmung ist.

Amsterdam, Physikalisches Universitäts-Laboratorium.

# Widerlegung eines sehr allgemeinen und wichtigen Satzes der modernen Elektrizitätslehre.

Von

**P. S. Wedell-Wedellsborg.**

Ich habe in drei früheren Aufsätzen in dieser Zeitschrift zu beweisen versucht, dass das Theorem von Poynting über die Energiewanderung im stationären Strome falsch ist. Ich habe aber früher nicht den ganzen Zusammenhang des von Poynting begangenen Fehlers eingesehen, weshalb auch Bedenken gegen meine Beweisführung von den Herren Goldhammer und Scheye erhoben worden sind. Jetzt habe ich aber, wie ich glaube, die erste Ursache des Irrtums gefunden. Zuerst will ich in aller Kürze beweisen, dass das Theorem zu Widersprüchen führt, und nachher den begangenen Fehler in seinem ganzen Zusammenhange klar legen.

Ich rekapituliere zunächst den Inhalt des Poyntingschen Theorems: Nach demselben entsteht die Joulesche Wärme eines stationären Stromes dadurch, dass die Energie der elektrischen Kraftröhren des Stromfeldes in senkrechter Richtung in den Leiter hineinwandert, und zu dieser Vorstellung kommt Poynting folgendermassen: Zufolge der Maxwellschen Theorie ist die Verteilung der Elektrizität im stationären Strome wie folgt definiert: Wenn der Leiter homogen und isotrop ist, dann sind die Dichten der „freien" sowie der „wahren" Elektrizität in jedem Punkte des Leiters gleich Null[1]). Jedoch kann die Oberfläche des Leiters eine vom Strome ganz unabhängige statische Ladung haben. Von einer solchen Ladung, die mit dem Stromfelde nichts zu thun hat und sich einfach zu demselben addieren würde, wollen wir absehen: das elektrische Feld des Stromes besteht dann ausschliesslich in Kraftröhren, die dem Strome parallel sind. Um nun das magnetische Feld des Stromes im Sinne Maxwells[2]) zu erklären, nimmt Poynting

[1]) **Vaschy, Théorie de l'Electricité (1896), Chapitre V, und Auerbach, Kanon der Physik (1899), 428 und 449.**

[2]) **J. J. Thomson, Elements of Electricity and Magnetism (1895), 474: „The recognition of the magnetic effects due to these dieletric currents is the fundamental feature of Maxwells Theory of the Electric Field."**

willkürlich an, dass die genannten Kraftröhren sich senkrecht zu sich selbst in den Leiter hinein bewegen und dort in Wärme übergehen.

Dass dieses Theorem falsch ist, kann man in mannigfachster Art einsehen, weil es überall zu Widersprüchen führt; ich führe folgende an:

1. Das Theorem ist mit dem ersten Hauptsatz der Energetik in Widerstreit. Denn wenn wir für einen im endlichen geschlossenen Strom ohne oberflächliche Ladung die Normalflächen zu den elektrischen Kraftlinien legen, dann werden diese Normalflächen nicht Niveauflächen sein: folglich können wir Energie ohne Arbeitsaufwand gewinnen, wenn wir elektrische Körper längs den Normalflächen von Stellen kleinerer zu Stellen grösserer Kraft bringen.

2. Das Theorem ist mit den experimentellen Ergebnissen von Ohm[1]) und Kohlrausch[2]) in Widerstreit. Denn diese beweisen, dass die elektrische Dichte beim stationären Strome dem Potential proportional ist.

3. Das Theorem ist mit den bekannten Induktionsgesetzen in Widerstreit. Denn wenn die gesamte vom Strome in seiner Umgebung hervorgerufene elektrische Kraft parallel der Strombahn ist, und sich beim Durchgang durch die Leiteroberfläche und also auch beim Durchgang durch eine benachbarte, nicht geladene parallele Leiteroberfläche kontinuierlich ändert, dann würde z. B. ein in einem Solenoid allmählich ansteigender Strom sich selbst ohne Grenze verstärken, und das Lenzsche Gesetz müsste umgekehrt werden.

4. Das Theorem ist an sich undenkbar. Denn es ist auch nicht mit Hilfe aller Maxwellschen Hypothesen und Gleichungen möglich anzugeben, wie die elektrischen Kraftlinien im Felde zweier paralleler entgegengesetzt gerichteter Ströme verlaufen. Auch im einfachst denkbaren Falle ist dies prinzipiell unmöglich.

5. Das Theorem ist mit der modernen Theorie der Elektrolyse in Widerstreit, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Nachdem ich nun die Unmöglichkeit des Poyntingschen Theorems bewiesen habe, werde ich die erste und eigentliche Ursache des Irrtums angeben:

In der Maxwellschen Theorie findet man implizite folgenden Trugschluss: Wenn in einem stationären Strom die einen gegebenen Querschnitt pro Sekunde in positiver Richtung passierende positive Elektrizität gleich $n$ ist, die in negativer Richtung passierende negative

[1]) Pogg. Ann. **7**, 117, und: Die galvanische Kette (1827).
[2]) Pogg. Ann. **75**, 88 und 220; **78**, 1; **79**, 183.

Elektrizität gleich $n'$ ist, so ist klar, dass $n$ und $n'$ für alle Querschnitte eine konstante Summe haben müssen, folglich müssen auch $n$ für sich und $n'$ für sich konstant sein.

Es ist leicht einzusehen, dass dieser Schluss nicht nur unlogisch, sondern auch falsch ist.

Wenn nun $n$, sowie $n'$, für verschiedene Querschnitte verschieden sind, so kann die Dichte der Elektrizität im Inneren des Leiters nicht gleich Null sein, wie es die Maxwellsche Theorie annimmt. Es hilft nicht, dass die Maxwellianer zwischen „wahrer" und „freier" Elektrizität unterscheiden: Thatsache ist, dass sie im Inneren der homogenen Leiter stationärer Ströme die Dichte der freien sowohl wie der wahren Elektrizität gleich Null setzen — und dies ist der Hauptirrtum der Maxwellschen Lehre.

Die Forscher der Elektrolyse haben an diesen Irrtum nicht teilgenommen, wenigstens nicht, wo es sich um Elektrolyte handelt: Clausius (Ostwalds Lehrbuch d. allgem. Chemie, (2. Aufl.) **2**, 540) hebt gerade hervor, dass man, um die Stromstärke zu kennen, nur die Summe der Grössen $n$ und $n'$ zu kennen braucht, und er hält für Elektrolyte $n$, sowie $n'$, für variabel mit dem Querschnitt. Ostwald spricht dieselbe Meinung folgendermassen aus (s. S. 569): Wenn die elektrische Energie $E$ zwischen zwei Querschnitten eines stationären Stromes in der Zeiteinheit in Wärme umgewandelt wird, so muss, wenn $\pi$ die Potentialdifferenz zwischen den beiden Querschnitten ist, die Elektrizitätsmenge $\frac{E}{\pi}$ gleichzeitig verschwunden sein; „diese Elektrizitätsmenge besteht aus gleichen Teilen positiver und negativer Elektrizitätsmengen, welche in entgegengesetzten Richtungen eingetreten sind". Sind also $n_1$ und $n_2$ die positiven Mengen, welche durch die beiden Querschnitte in der Zeiteinheit in positiver Richtung durchgegangen sind, so muss sein $n_1 - n_2 = {}^1/_2 \frac{E}{\pi}\cdot$ Die Dichte der positiven Elektrizität ist also im Querschnitt I grösser als im Querschnitt II, und wenn nun die Gesamtdichte Null sein sollte, so müsste auch die Dichte der negativen Elektrizität im Querschnitt I grösser sein als im Querschnitt II — man sieht aber, dass gerade das Umgekehrte der Fall ist. Also ist die Dichte der Elektrizität mit dem Potential variabel, und aus den Ohm-Kohlrauschschen Untersuchungen (loc. cit.) geht hervor, dass die Abhängigkeit eine einfache Proportionalität ist.

Die elektrolytischen Arbeiten von Clausius, Hittorf, Ostwald, Arrhenius, Nernst, soviel ich sie verstanden habe, scheinen

diese Meinung zu bestätigen. Besonders klar tritt dies in der Nernstschen Theorie des Lösungsdruckes hervor, denn dieser Druck ist ja durch elektrostatische Abstossung gleichartiger Ionen bedingt, und folglich muss an der positiven Elektrode Überschuss an positiven Ionen sein auch beim völlig stationären Strome. Obwohl also die Elektrolytiker im wesentlichen immer die richtige Elektrizitätsverteilung im stationären Strome annahmen, so verhinderten sie doch nicht die Mathematiker, die falsche Meinung zu verbreiten. Clausius selbst scheint die Elektrizitätsverteilung in Metallen anders aufzufassen als in Elektrolyten (Die mech. Behandl. der Elektrizität 1879 p. 134 ff.), indem er aus der bekannten Gleichung für das Potential im stromdurchflossenen Leiter bei stationärem Strome:

$$\frac{\delta^2 V}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta z^2} = O$$

folgert, dass im Inneren des Leiters keine freie Elektrizität existiert: diese Folgerung ist aber nicht zwingend, denn die Gleichung sagt nur aus, dass die Differenz der algebraischen Summen der im Element $dx\,dy\,dz$ ein- und austretenden Elektrizitätsmengen gleich Null ist, während die Differenz der absoluten Summen um die im Element verschwundene Elektrizitätsmenge von Null verschieden ist. Dass die genannte Folgerung nicht zwingend ist, hat man allerdings später eingesehen, man ist aber durch einen anderen Irrtum auf dasselbe Resultat zurückgefallen: Aus der für die Felder ruhender Elektrizität gültigen Gleichung:

$$\frac{\delta^2 V}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta z^2} = -4\pi\varrho,$$

wo $\varrho$ die elektrische Dichte im Punkte $xyz$ bezeichnet, hat man nämlich geschlossen, dass für Leiter stationärer Ströme $\varrho = o$ sein müsse, weil dort $\Delta^2 V = O$ ist. Aber die Gleichung $\Delta^2 V = -4\pi\varrho$ gilt eben nur für Felder ruhender Elektrizität. Ich zitiere wieder Vaschy, welcher (loc. cit.) diesen Irrtum mitmacht.

Ich erlaube mir nun vorzuschlagen, dass man die Maxwellschen Hypothesen dahin abändert, dass es aus ihnen klar hervorgeht, dass die Gleichung $\Delta^2 V = -4\pi\varrho$ nur für Felder ruhender Elektrizität Geltung hat. Aus der Gleichung $\Delta^2 V = 0$ für konstante Felder bewegter Elektrizität wird man dann nicht mehr schliessen können, dass die Dichte der Elektrizität in homogenen Leitern stationärer Ströme gleich Null ist, und damit fällt auch das Poyntingsche Theorem. — Umgekehrt kann man auch die bewiesene Unmöglichkeit des Poyntingschen Theorems als Argument für den gemachten Vorschlag aufstellen.

Zum Schluss will ich eine mögliche Einwendung erledigen: man sagt manchmal, dass das elektrische Feld eines geladenen Körpers nicht in das Innere benachbarter Leiter eindringt. Diese Ausdrucksweise ist aber nicht zutreffend: das Feld dringt wohl in die Leiter hinein, aber wird dort von dem Felde der induzierten elektrischen Massen durch Superposition neutralisiert. Man kann sich also sehr wohl vorstellen, dass die im Inneren eines Leiters stationären Stromes angehäuften elektrischen Massen ihre Felder sowohl innerhalb wie ausserhalb des Leiters einfach superponieren. Dadurch wird es möglich, im Sinne Maxwells (J. J. Thomson: loc. cit.) das magnetische Feld des Stromes aus den bewegten elektrischen Kraftröhren abzuleiten: man sieht, dass nur die zur Stromrichtung senkrechten Kraftröhren zur Entstehung des Magnetfeldes beitragen, denn nur diese bewegen sich senkrecht zu sich selbst — die Sachen liegen also ganz anders als von Poynting angenommen: die Energie bewegt sich parallel dem Strome.

Kopenhagen, 14. Mai 1900.

---

# Referate.

**145. Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber** von A. Larsen (Ann. d. Physik. (4) **1,** 123—131. 1900). Für verschieden konzentrierte flüssige Amalgame von *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Sn*, und *Bi*, die in *U*-förmig gebogenen Röhren sich befanden, wurde bei verschiedener Temperatur die elektrische Leitfähigkeit mit der von reinem Quecksilber gleicher Temperatur verglichen. Bei gegebener Temperatur steigt diese relative Leitfähigkeit etwas langsamer als proportional dem Gehalt des Amalgams (*p* Teile Metall auf 1000 Teile *Hg*); für einen bestimmten Gehalt wächst sie linear mit steigender Temperatur, und zwar um so schneller, je höher der Gehalt. Die Konzentration der gesättigten Amalgame, auf die man aus dem Verhalten der Leitfähigkeit in der Nähe des Sättigungszustandes schliessen kann, steigt annähernd proportional mit der Temperatur, bei *Bi* in höheren Temperaturen ein wenig schneller als in niederen. Verf. schliesst, dass der Dissociationsgrad des Metalls in schwachen Amalgamen sowohl mit abnehmender Konzentration als mit wachsender Temperatur zunimmt, und zwar gehen diese beiden Änderungen in ihrer Stärke bei den verschiedenen Metallen einander parallel. (Über *Sn*-Amalgame vgl. auch Weber, **32,** 402, ferner Willows, **32,** 638).

*Wiedeburg.*

---

**146. Über neuere Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität** von J. Königsberger (Ann. d. Physik (4) **1,** 175—177. 1900). Verf. wendet sich gegen die Allgemeingültigkeit des von St. Meyer (**32,** 409) aufgestellten Satzes, dass die Verbindungen zweier diamagnetischer Elemente stets diamagnetisch seien. Meyer sucht die Ausnahmen davon, die er selbst bei $CuSO_4$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ (Oxydverbindungen!) beobachtet hat, durch paramagnetische Verunreinigungen zu erklären. Indess ist schon von G. Wiedemann nachgewiesen, dass bei Umwandlung einer Oxydulverbindung von *Cu* in eine Oxydverbindung thatsächlich der Diamagnetismus in Paramagnetismus übergeht. Es können also die Verbindungen zweier diamagnetischer Elemente paramagnetisch sein. — Kohle, Kadmium, Zirkon sind auf Grund von Meyers Beobachtungen als diamagnetisch anzusehen. Zinn ist übereinstimmend paramagnetisch gefunden, während es nach dem Zusammenhang zwischen Atommagnetismus und Atomvolumen diamagnetisch sein sollte. Verf. weist noch auf einige Differenzen in den bisherigen Bestimmungen der Suszeptibilität hin.

*Wiedeburg.*

---

**147. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe** von O. Liebknecht und A. P. Wills (Ann. d. Physik (4) **1,** 178—188. 1900). Um die bisher nicht genügend sicher bekannten gesetzmässigen Beziehungen zwischen den „Atommagnetismen“ der Elemente der Eisengruppe klarzustellen, wurden Bestimmungen der Suszeptibilität von 36 möglichst reinen und möglichst wenig

zersetzlichen Salzen von *Cr, Mn, Fe, Co, Ni*, sowie von *Cu* unternommen, und zwar nach du Bois' Methode der Herstellung unmagnetischer Lösungen, in denen der Paramagnetismus des gelösten Salzes gerade durch den Diamagnetismus des Lösungswassers komponsiert wird (**27**, 673). Diese Nullmethode, bei der das Verhalten des Meniskus der Lösung in einem starken magnetischen Felde beobachtet wird, ist sehr empfindlich, ihre Genauigkeit wesentlich durch die der nachherigen Lösungsanalyse bestimmt (2—5 promille), Die tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass die molekulare Suszeptibilität der Salze eines bestimmten Metalls bestimmter Wertigkeit vom Anion deutlich abhängig ist; die Einführung einer bestimmten „Atomsuszeptibilität" des Metalls ist also nicht ohne Willkür möglich; Ferrosalze zeigen bedeutend geringere Werte als Ferrisalze, wie schon G. Wiedemann fand. Für die Sulfate der verschiedenen Metalle (deren Wertigkeit durch die beigesetzten Striche bezeichnet ist) ergeben sich folgende relative Werte der molekularen Suszeptibilität (bezogen auf die noch nicht sicher bekannte Suszeptibilität des Wassers):

| $Cr'''$ | $Mn''$ | $Fe''$ | $Fe'''$ | $Co''$ | $Ni''$ | $Cu''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7990 | 20190 | 16990 | 20200 | 13590 | 5790 | 2190 |

Die Wiedemannsche Proportion, wonach die „Atommagnetismen" der Mangano-, Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze sich verhalten sollen wie $a + 2b$, $a + {}^3/_2\, b$, $a + b$, $a$ ist näherungsweise erfüllt, wenn man $b = 1{\cdot}25\, a$ setzt. Bezogen auf Nickel sind die Werte durchweg grösser als die von Wiedemann und von Jäger und Meyer (**26**, 266) gefundenen. Nach dem magnetischen Verhalten würde man für *Co* ein kleineres Atomgewicht erwarten als für *Ni*. *Wiedeburg.*

**148. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze seltener Erden** von H. du Bois und O. Liebknecht (Ann. d. Physik (4) **1**, 189—198. 1900). Nach derselben Methode wie für die Salze der Eisengruppe (vgl. vorsteh. Referat) wurde auch für einige sehr reine, von Cleve und Schottländer stammende Salze der Gruppe seltener Erden die molekulare Suszeptibilität bestimmt; sie berechnet sich, wenn $M_s$ und $M_w$ die Mengen von Salz und Wasser in der unmagnetischen Lösung, $m$ das Molekulargewicht des Salzes, $i_w$ die noch wenig genau bekannte, vorläufig zu $-0{\cdot}75.10^{-6}$ bei 18° angenommene Suszeptibilität des Wassers, nach der Formel:

$$i_m = -\, i_w \cdot m\, \frac{M_w}{M_s}.$$

Die Ergebnisse sind folgende:

| Salz | Atomgewicht des Metalls | $i_m$ |
|---|---|---|
| $YCl_3$ | 89·0 | 0·00021? |
| $CeCl_3$ | 140·0 | 0·00243 } |
| $CeBr_3$ | 140·0 | 0·00240 } |
| $PrCl_3$ | 140·4 | 0·00328 |
| $NdCl_3$ | 143·6 | 0·00525 } |
| $Nd(NO_3)_3$ | 143·6 | 0·00519 } |
| $SaCl_3$ | 150 | 0·01164 |
| $GdCl_3$ | 156 | 0·02563 |
| $ErCl_3$ | 166 | 0·03668 |
| $YbCl_3$ | 173 | 0·00711 |

Die geringe positive Suszeptibilität von $YCl_3$ dürfte nur von Verunreinigungen herrühren, die Werte für die *Ce*-Salze sind wegen geringer Beimischung von diamagnetischem Lanthan etwas zu klein, ebenso die für *Nd*-Salze wegen 2% *Pr* um etwa ²/₃% zu klein.

Die auf 1 g bezogenen (spezifischen) Suszeptibilitäten von $ErCl_3$ und $GdCl_3$ sind etwas grösser als diejenigen von $MnCl_2$ und $FeCl_2$, auf 1 Molekül bezogen ist der Unterschied natürlich viel grösser (vergl. St. Meyer, **32**, 409).

Die Verf. weisen darauf hin, wie wünschenswert weitere, leicht anzustellende Untersuchungen derart für andere Salze, auch anderer Metalle, sind; eventuell können solche Bestimmungen später für chemische Zwecke, z. B. zur Beurteilung der Reinheit einer Salzlösung, von praktischer Bedeutung werden. *Wiedeburg.*

---

**149. Über die spezifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen** von U. Behn (Ann. d. Physik (4) **1**, 257–269. 1900). In derselben Weise wie früher (vgl. **29**, 367) wurde die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen bestimmt für einige weitere, möglichst reine Metalle, für Graphit und die Legierungen Messing, $Sn_6Pb$, $SnPb$, $SnPb_6$. Bei letzteren stimmen die nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechneten Werte mit den beobachteten genügend überein. Für die reinen Metalle und Graphit sind die sämtlichen beobachteten Werte vereinigt in folgender Tabelle zugleich mit denjenigen, die man für das Temperaturgebiet von + 18° bis + 100° nach sonstigen Messungen anzunehmen hat:

Mittlere spezifische Wärmen

| | + 100° bis + 18° | + 18° bis − 79° | − 79° bis − 186° | | + 100° bis + 18° | + 18° bis − 79° | − 79° bis − 186° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Pb* | 0·0310 | 0·0300 | 0·0291 | *Zn* | 0·094 | 0·0893 | 0·0798 |
| *Pt* | 0·0324 | 0·0311 | 0·0277 | *Cu* | 0·093 | 0·0883 | 0·0716 |
| *Ir* | 0·0323 | 0·0303 | 0·0263 | *Ni* | 0·109 | 0·0983 | 0·0743 |
| *Sb* | 0·050 | 0·0484 | 0·0462 | *Fe* | 0·113 | 0·0999 | 0·0721 |
| *Sn* | 0·055 | 0·0518 | 0·0486 | *Al* | 0·22 | 0·195 | 0·153 |
| *Cd* | 0·056 | 0·0537 | 0·0498 | *Mg* | 0·25 | 0·233 | 0·189 |
| *Ag* | 0·056 | 0·0544 | 0·0496 | *C* | 0·197 | 0·141 | 0·075 |
| *Pd* | 0·059 | 0·0567 | 0·0491 | | | | |

Es zeigt sich also die Abnahme der spezifischen Wärmen mit sinkender Temperatur um so stärker, je grösser sie an und für sich sind, je kleiner das Atomgewicht. Die Atomwärmen stimmen unter einander um so weniger überein, je tiefer die Temperatur: ihre Werte liegen im Gebiet von + 18° bis 100° zwischen 6·0 und 6·5, dagegen im Gebiet von — 79° bis — 186° zwischen 4·0 und 6·0, die von *C* ist hier auf 0·9 abgesunken. Aus den mittleren spezifischen Wärmen sind dann die für eine bestimmte Temperatur gültigen berechnet auf Grund einer quadratischen Formel und graphisch dargestellt. Die früher ausgesprochene Vermutung, dass alle diese Kurven für den absoluten Nullpunkt der Temperatur einem Punkte zustrebten, kann nicht aufrecht erhalten werden. Die von Richarz (**12**, 683) aus der kinetischen Theorie gezogene Folgerung, dass eine stärkere

Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur bei solchen Elementen zu erwarten sei, die im Vergleich mit anderen kleineres Atomgewicht oder kleineres Atomvolumen oder beides haben, zeigt sich bestätigt. *Wiedeburg.*

---

**150. Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen — 67° und + 45° In- und Evasionskoëffizient bei** 0° von Chr. Bohr (Ann. d. Physik (4) **1**, 244—256. 1900). Die Koëffizienten der Absorption von $CO_2$ in Alkohol wurden für Temperaturen zwischen — 67° und + 45° nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt; bei der einen wurde der $CO_2$-Gehalt einer bei bestimmter Temperatur damit gesättigten Alkoholmenge ermittelt; vor dem Einleiten war die $CO_2$ auf die jeweilige Temperatur und Alkoholdampfspannung gebracht. Zur Bestimmung ihrer Menge wurde die $CO_2$ zunächst in wässerige Lösung übergeführt durch Bindung an Baryt und Zerlegung des Baryumkarbonats mit verdünnter Salzsäure. Bei der zweiten, für die tieferen Temperaturen meist benutzten Methode mass man diejenige $CO_2$-Menge, die von einem bestimmten Volumen Alkohol bei Abkühlung desselben von 0° auf eine tiefere Temperatur aufgenommen wurde. Dazu war eine Einrichtung getroffen, mittels derer man einen stetigen Strom $CO_2$ durch den Alkohol zirkulieren lassen konnte; bei Abkühlung des letzteren trat dann seitlich eine neue, durch eine zweckmässig eingerichtete Gasuhr gemessene $CO_2$-Menge ein. Nach diesen Versuchen steigt der Absorptionskoëffizient $\alpha$ der $CO_2$ in Alkohol (von 98·7°/₀) vom Wert 4·35 bei 0° bis 44·07 bei — 67°. Die nach der 1. Methode angestellten Versuche ergeben für die höheren Temperaturen ein Abnehmen des Wertes bis auf 2·01 bei + 45°. (Auch die auf 1 ccm $CO_2$-haltigen, spezifisch leichteren Alkohols umgerechneten Werte $\alpha_1$ sind angegeben.)

Der früher benutzten Interpolationsformel $\alpha\,(T-n) =$ konst. kommt nur beschränkte Anwendbarkeit zu, da $n$ nicht genügend konstant.

Ganz in der früher (**32**, 188) beschriebenen Weise wurde ferner der Koëffizient der Evasion ($\beta$) und Invasion ($\gamma$) der $CO_2$ gegen Alkohol von 0° bestimmt. Einen Vergleich dieser Grössen mit den entsprechenden für Wasser von 0° gültigen gestattet folgende Zusammenstellung:

| | $\beta$ | $\gamma$ | $\alpha = \frac{\gamma}{\beta}$ |
|---|---|---|---|
| Wasser | 0·077 | 0·132 | 1·713 |
| Alkohol | 0·524 | 2·375 | 4·532 |

Das Anwachsen der Invasion von Wasser zu Alkohol überwiegt danach das der Evasion bedeutend. *Wiedeburg.*

---

**151. Über adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze,** von G. Tammann (Ann. d. Physik (4) **1**, 275—289. 1900). Es wird das Verhalten erörtert, das ein System, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze, bei adiabatischen Druckänderungen zeigt, im allgemeinen wird hier die eintretende Temperaturänderung für beide Phasen verschieden sein, und das Schmelzgleichgewicht nicht erhalten bleiben, was sich in der Art und Weise der nachträglichen Druckänderung verraten muss. Nach den Beobachtungen des Verfassers (**29**, 371 und **32**, 190) scheint aber für eine Reihe von Stoffen, die unter Volumverkleinerung krystallisieren, das Gleichgewicht

nicht merklich gestört zu werden. Dies wird thermodynamisch formuliert und in ähnlicher Weise wie früher (**30,** 117) zu Schlüssen benutzt, die zum Teil nicht einwandfrei sind. Die dadurch erhaltenen Gleichungen:

$$R = (C_p' - C_p'')\,T,$$

$$\varDelta v = T\left\{\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p\right\},$$

wo $R$ die Schmelzwärme, $\varDelta v$ die Schmelzdilatation beim Schmelzpunkt $T$, $C_p'$ $C_p''$ spezifische Wärme, $v'$, $v''$ spezifisches Volumen von Flüssigkeit und Krystall, zeigen sich für einige Stoffe angenähert bestätigt. Die weiteren Rechnungen über die Abhängigkeit der Schmelzwärme von Temperatur und Druck und über die Krümmung der Schmelzkurven unterliegen denselben Bedenken. *Wiedeburg.*

---

152. **Die Phasenregel** von W. D. Bancroft (Journ. d. Physik (3) **9,** *p.* 5—10. 1900). Abdruck der Einleitung des gleichnamigen Buches (**23,** 706). *Wiedeburg.*

---

153. **Sind die verdünnten Gase Elektrolyte?** von E. Bouty (Jour. d. Phys. (3) **9,** 10—17. 1900). Wird ein verdünntes Gas durch elektrische Kräfte zum Lumineszieren gebracht, so übt es eine elektrische Schirmwirkung aus, vergleichbar mit der gutleitender Elektrolyte; J. J. Thomson schreibt deshalb auch verdünnten Gasen eine elektrolytische Leitfähigkeit zu. E. Wiedemann hat aber gezeigt, dass jedenfalls von einer Elektrolyse nach dem Faradayschen Gesetz keine Rede sein könne. Bouty untersucht nun die elektrischen Eigenschaften eines Gases, indem er den Einfluss beobachtet, den es, in einem Glasbehälter zwischen die Platten eines Kondensators gebracht, auf dessen Kapazität ausübt. Wurde in dieser Weise ein fester Körper oder eine Flüssigkeit von noch so geringer Leitfähigkeit eingeführt, so zeigte sich die Kapazität ganz wesentlich (um etwa 50%) vergrössert. Ein Gas von Atmosphärendruck ergiebt eine Änderung von nur 1 bis 2‰, herrührend von den dielektrischen Eigenschaften des Glasgefässes. Verdünnte Gase zeigten nun ein verschiedenes Verhalten je nach der Grösse der elektrischen Kraft, der sie im Kondensatorfelde unterliegen. Für jeden Druck des Gases giebt es einen bestimmten Grenzwert dieser Kraft, unterhalb dessen sich das Gas wie ein Isolator, oberhalb dessen es sich wie ein Leiter verhält; im letzteren Fall leuchtet es auch auf bei Änderung der elektrischen Kraft. Nur unter diesen Umständen kann man also von einer Leitfähigkeit des Gases reden, und es bleibt unbestimmt, ob diese der der Elektrolyte analog ist. — Die Beobachtung jenes Grenzwertes der elektrischen Kraft hat Verf. benutzt, um ein Mass für die „dielektrische Festigkeit" der Gase zu gewinnen. *Wiedeburg.*

---

**Druckfehlerberichtigung.**

**Band 33.**

Seite 245 (24), Zeile 12 v. o. lies $\rightleftarrows$ statt $\geq$.
Seite 246 (25), Zeile 7 v. o. lies $\rightleftarrows$ statt $\geq$.
Seite 341, Zeile 15 v. o. lies Linder statt Lindner.
Seite 384, Zeile 14 v. u. lies dem Ref. statt dem Verf.

---

# Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik[1]). V.

## Untersuchung der Systeme, welche von zwei Veränderlichen abhängen, von denen die eine keine Hysteresis besitzt.

Von

**P. Duhem.**

(Mit 20 Figuren im Text.)

## Einleitendes Kapitel.

### Erinnerung an einige Eigenschaften von Systemen ohne Hysteresis.

#### § 1. Allgemeines.

Gegeben sei ein homogenes System von der Masseneinheit, welches durch die folgenden normalen Veränderlichen bestimmt sei:

1. die absolute Temperatur $T$,
2. das spezifische Volumen $v$,
3. eine Veränderliche $x$, deren Natur vorläufig unbestimmt sein soll. Diese Variable soll z. B. einen gewissen Dissociationsgrad oder das Stadium einer gewissen chemischen Reaktion innerhalb des Systems bezeichnen. Wir wollen sie daher zur Veranschaulichung die „chemische Veränderliche“ nennen.

Wir wollen annehmen, dass dieses System einer einzigen äusseren Wirkung, nämlich der eines normalen und gleichmässigen Druckes unterworfen sei, dessen Wert wir mit dem Buchstaben $\Pi$ bezeichnen wollen.

---

[1]) Übersetzt von G. Bredig. Diese Abhandlung vereinigt in systematischer Form verschiedene Gegenstände, welche in den folgenden Schriften enthalten sind: Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik II. Die Umwandlungen des Schwefels. Kap. 1 (Diese Zeitschr. **23**, 193. 1897). Sur les déformations permanentes et l'hystérésis. Quatrième Mémoire. Étude de divers systèmes dépendants d'une seule variable. (Mém. présent. par div. savants étrang. à l'Acad. de Belgique **56**. 1898.)

Die zu der Veränderlichen $v$ gehörige äussere Wirkung wird dann den Wert $\Pi$ haben, während die zu der Variablen $x$ gehörige äussere Wirkung den Wert 0 haben wird. Mit anderen Worten: Die äussere Arbeit, welche bei einer beliebigen Änderung des Systems geleistet wird, lässt sich auf folgende Form bringen:

$$d\tau_e = -\Pi\, dv. \tag{1}$$

Unter der Voraussetzung, dass dieses System alle die einschränkenden Bedingungen erfüllt, welche die Grundsätze der Thermodynamik in ihrer klassischen Form anzuwenden gestatten, wird dieses System ein inneres thermodynamisches Potential $\mathfrak{F}\,(v,\ x,\ T)$ zulassen. Dieses Potential wäre eine eindeutige, endliche und stetige Funktion der Veränderlichen $v,\ x,\ T$ und würde folgende Eigenschaften besitzen:

1. Die innere Energie $U\,(v,\ x,\ T)$ und die Entropie $S\,(v,\ x,\ T)$ sind durch folgende Beziehungen gegeben:

$$E\,U(v,x,T) = \mathfrak{F}(v,x,T) - T\frac{\partial\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial T}, \tag{2}$$

$$ES(v,x,T) = -\frac{\partial\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial T}, \tag{3}$$

welche die wohlbekannte Gleichung:

$$\mathfrak{F}(v,x,T) = E\,[U(v,x,T) - TS(v,x,T] \tag{4}$$

ergeben.

2. Die Gleichgewichtsbedingungen des bei der Temperatur $T$ gehaltenen Systems sind:

$$\frac{\partial\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v} + \Pi = 0, \tag{5}$$

$$\frac{\partial\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x} = 0. \tag{6}$$

3. Das durch die Gleichungen (5) und (6) bestimmte Gleichgewicht ist stabil, wenn man für jedes System von $V$- und $X$-Werten ausser $V = 0$ und $X = 0$ hat:

$$\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v^2}V^2 + 2\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v\,\partial x}VX + \frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x^2}X^2 > 0. \tag{7}$$

Diese Bedingung ist gleichwertig mit den Ungleichungen:

$$\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v^2} > 0, \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x^2} > 0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x^2}\,\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x^2} - \left[\frac{\partial^2\mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x\,\partial v}\right]^2 > 0. \tag{10}$$

Diese Ungleichungen haben gewisse Sätze zur Folge, von denen drei wesentlich sind:

1. Gesetz der isothermen Gleichgewichtsverschiebung.

Es soll dem System eine unendlich kleine, umkehrbare und isotherme Änderung auferlegt werden. $T$ bleibe unveränderlich, während $v$, $x$, $\Pi$ die Veränderungen $dv$, $dx$, $d\Pi$ erfahren. Infolge der Gleichgewichtsbedingungen (5) und (6) haben wir:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \partial x} dx = -d\Pi,$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \partial x} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x^2} dx = 0,$$

Gleichungen, aus welchen wir die folgenden ziehen:

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \partial x}\right)^2\right] dv = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x^2} d\Pi, \tag{11}$$

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \partial x}\right)^2\right] dx = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \partial x} d\Pi. \tag{12}$$

Die Gleichung (11) zeigt beim Vergleich mit den Ungleichungen (9) und (10), dass $d\Pi$ und $dv$ entgegengesetztes Vorzeichen haben, und führt zu dem folgenden Gesetze:

Jede auf umkehrbare und isotherme Weise ausgeführte Vergrösserung des Druckes verändert den Gleichgewichtszustand des Systems in solchem Sinne, dass das spezifische Volumen abnimmt.

2. Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderung[1]).

Die Deutung der Gleichung (12) erfordert die vorherige Angabe des Vorzeichens von $\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x \partial v}$.

Wir werden sagen, dass ein System in teilweisem Gleichgewicht[2]) unter dem Drucke $\Pi$ bei der Temperatur $T$ ist, wenn wir die Gleichgewichtsbedingung (5) beständig als erfüllt annehmen, während dagegen die Gleichgewichtsbedingung (6) nicht erfüllt sein kann.

[1]) Über die Unterscheidung zwischen dem Gesetze der isothermen Gleichgewichtsverschiebung und dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderung siehe P. Duhem, Traité élémentaire de Mécanique Chimique I, 145.

[2]) Über die Wichtigkeit dieses Begriffes in der chemischen Mechanik vergl. P. Duhem, Traité élémentaire de Mécanique Chimique I, Cap. I, § 7; Cap. VI; Cap. VIII, § 3 und 4; Cap. IX, § 2.

Wir wollen zwei Systeme in teilweisem Gleichgewicht bei gleichem Drucke $\Pi$ und gleicher Temperatur $T$ betrachten. In dem einen System haben die Veränderlichen $v$ und $x$ die Werte $v$ und $x$, in dem anderen die den vorstehenden unendlich nahen Werte $v + \Delta v$, $x + \Delta x$. Infolge der Gleichung (5), welche nach unserer Voraussetzung stets erfüllt ist, hat man:

$$\frac{\partial}{\partial v} \mathfrak{F}(v, x, T) + \Pi = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial (v + \Delta v)} \mathfrak{F}(v + \Delta v, x + \Delta x, T) + \Pi = 0,$$

Gleichungen, aus denen man erhält:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2} \Delta v + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \, \partial x} \Delta x = 0. \tag{13}$$

Es sind dann zwei Fälle zu unterscheiden:

**Erster Fall:** Man hat die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \, \partial x} < 0. \tag{14}$$

In diesem Falle haben infolge der Gleichung (13) und der Ungleichung (8) $\Delta v$ und $\Delta x$ dasselbe Vorzeichen: Wenn zwei Systeme bei demselben Druck und bei derselben Temperatur in teilweisem Gleichgewicht sind, so hat dasjenige System, auf welches sich der grössere Wert der chemischen Variablen $x$ bezieht, das grössere spezifische Volumen und umgekehrt.

**Zweiter Fall:** Man hat die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v \, \partial x} > 0. \tag{14a}$$

In diesem Falle haben infolge der Gleichung (13) und der Ungleichung (8) $\Delta v$ und $\Delta x$ entgegengesetztes Vorzeichen: Wenn zwei Systeme bei demselben Druck und derselben Temperatur in teilweisem Gleichgewicht sind, so hat dasjenige System, welches dem grösseren Werte der chemischen Variablen $x$ entspricht, das kleinere spezifische Volumen, und umgekehrt.

**Im ersten Falle** werden wir den Buchstaben $x$ beibehalten, um die chemische Variable darzustellen, und wir werden sagen, **dass die chemische Veränderliche eine Variable x ist.**

**Im zweiten Falle** aber werden wir die chemische Variable mit dem Buchstaben $y$ bezeichnen, und wir werden dann sagen, **dass die chemische Veränderliche eine Variable y ist.**

So leitet man ohne Mühe aus der Gleichung (12) und der Ungleichung (10) das folgende Gesetz ab:

Wenn man dem System eine umkehrbare und isotherme Erhöhung des Druckes auferlegt, so erfährt das System eine chemische Änderung. Diese Reaktion besteht in einem Anwachsen der chemischen Veränderlichen, wenn diese eine Variable $x$ ist, dagegen in einer Abnahme der chemischen Veränderlichen, wenn diese eine Variable $y$ ist.

3. Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Temperatur.

Wir nehmen ein System in partiellem Gleichgewicht unter dem Druck $\Pi$ bei der Temperatur $T$. $(x, v)$ und $(x + \Delta x,\ v + \Delta v)$ seien zwei einander unendlich nahe Zustände dieses Systems. Eine virtuelle Änderung, bei welcher dieses System vom ersten Zustand in den zweiten übergeht, soll von der Entwickelung einer Wärmemenge $dQ$ begleitet sein, welche durch die Gleichung:

$$E\,dQ = -E\left(\frac{\partial U}{\partial v}\Delta v + \frac{\partial U}{\partial x}\Delta x\right) - \Pi\,\Delta v$$

gegeben ist.

Infolge der Gleichungen (2), (5) und (13) lässt sich diese Gleichung schreiben:

$$dQ = -l(v, x, T)\,\Delta x \tag{15}$$

mit:

$$E l(v,x,T) = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} + \frac{T}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v\,\partial T}\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v\,\partial x} - \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x\,\partial T}\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2}\right). \tag{16}$$

In dem besonderen Falle, wo der Anfangszustand, anstatt nur ein Zustand teilweisen Gleichgewichts zu sein, ein Gleichgewichtszustand ist, wird die Gleichung (6) erfüllt, und wir können schreiben:

$$E l(v,x,T) = \frac{T}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v\,\partial T}\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v\,\partial x} - \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x\,\partial T}\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2}\right). \tag{17}$$

Wenn die durch die Gleichung (16) bestimmte Grösse $l(v, x, T)$ negativ ist, so ist die Reaktion, welche einer Zunahme der Veränderlichen $x$ entspricht, exotherm, wenn sie bei konstanter Temperatur und unter konstantem Druck sich vollzieht, sie ist dagegen endotherm, wenn die Grösse $l(v, x, T)$ positiv ist.

Wir wollen der Einfachheit wegen voraussetzen, dass $l(v, x, T)$ im Gebiete der Variablenwerte $x$, $v$, $T$, welches die Versuche beschreiben, stets dasselbe Vorzeichen behält. Wir werden dann, indem wir je nach

Bedarf $x$ durch eine neue chemische Variable, welche abnehmende Funktion von $x$ ist, ersetzen, uns so einrichten können, dass bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Reaktion, welche einer Zunahme der Variablen $x$ entspricht, endotherm ist:

$$l(v, x, T) > 0. \tag{18}$$

Von jetzt an wollen wir an dieser Übereinkunft festhalten. Unter dieser Voraussetzung wollen wir nun ein System im Gleichgewicht betrachten und ihm unter konstantem Druck eine umkehrbare Änderung auferlegen, bei welcher $T$ um $dT$ wächst. $v$ und $x$ wachsen um $dv$ und $dx$. Infolge der Gleichgewichtsbedingungen (5) und (6) hat man:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial x} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial T} dT = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial x} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial T} dT = 0.$$

Diese Gleichungen geben uns die Beziehung:

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial x}\right)^2\right] dx = \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial T} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial x} - \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial T} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2}\right) dT,$$

welche man infolge der Gleichung (17) schreiben kann:

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v \partial x}\right)^2\right] dx = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2} \frac{El}{T} dT. \tag{19}$$

Tragen wir den Ungleichungen (8) und (10) Rechnung, und nehmen wir die in der Ungleichung (18) ausgedrückte Übereinkunft an, so lehrt uns die Gleichung (19), dass $dx$ und $dT$ dasselbe Vorzeichen haben, woraus sich das folgende Gesetz ergiebt:

Wenn man in einem System eine Erhöhung der Temperatur in umkehrbarer Weise und unter konstantem Druck vollzieht, so nimmt die chemische Variable zu.

Das Umgekehrte würde stattfinden, wenn man die chemische Variable so gewählt hätte, dass $l$ negativ wäre.

## § 2. Vom thermodynamischen Potential unter konstantem Druck.

Denken wir uns ein System im teilweisen Gleichgewicht. Die Gleichung (5) ist beständig erfüllt. Wir wollen diese Gleichung nach $v$ auflösen. Sie giebt:

$$v = u(x, \Pi, T), \tag{20}$$

wo $u(x, \Pi, T)$ eine Funktion ist, welche wir der Einfachheit wegen als eindeutig annehmen. Betrachten wir die Funktion:

$$\mathfrak{F}(v, x, T) + \Pi v,$$

und ersetzen wir darin $v$ durch $u(x, \Pi, T)$, so wird sie eine Funktion der Veränderlichen $x$, $\Pi$ und $T$ werden, welche nach der vorstehenden Voraussetzung eindeutig sein wird. Wir wollen diese Funktion mit $\Phi(x, \Pi, T)$ bezeichnen und sie das thermodynamische Potential unter dem konstanten Druck $\Pi$ nennen. Die Definition der Funktion $\Phi(x, \Pi, T)$ wird ausgedrückt in der Identität:

$$\Phi(x, \Pi, T) = \mathfrak{F}[u(x, \Pi, T), \Pi, T] + \Pi u(x, \Pi, T). \tag{21}$$

Durch Differentieren ergiebt diese Identität:

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} = u(x, \Pi, T) + \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial u} + \Pi\right] \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial x} + \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial u} + \Pi\right] \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial T} + \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial u} + \Pi\right] \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Die Funktion $u(x, \Pi, T)$ ist aber durch die Bedingung definiert, dass sie, an Stelle von $v$ eingesetzt, die Gleichung (5) zur Identität umwandelt. Man hat also die Identitäten:

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} = u(x, \Pi, T), \tag{22}$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial x}, \tag{23}$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}(u, x, T)}{\partial T}. \tag{24}$$

Vergleicht man die Gleichungen (23) und (6), so gelangen wir zu folgendem Satze:

Damit das System, welches bereits in teilweisem Gleichgewicht ist, im Gleichgewicht sei, ist es notwendig und hinreichend, dass man die Gleichung:

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x} = 0 \tag{25}$$

hat.

Wir wollen mit $S(x, \Pi, T)$ das bezeichnen, was aus der Entropie $S(v, x, T)$ des Systems wird, wenn man darin $v$ durch $u(x, \Pi, T)$ ersetzt. Die Gleichungen (3) und (24) werden uns geben:

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T} = -E S(x, \Pi, T). \tag{26}$$

Ebenso wollen wir mit $U(x, \Pi, T)$ das bezeichnen, was aus der inneren Energie $U(v, x, T)$ des Systems wird, wenn man darin $v$ durch $u(x, \Pi, T)$ ersetzt. Die Gleichungen (2), (21), (22) und (24) werden uns geben:

$$E U(x, \Pi, T) = \Phi(x, \Pi, T) - \Pi \frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} - T \frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T}. \quad (27)$$

Die Identitäten (22) und (23) geben:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi^2} = \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} = \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(u, x, T)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(u, x, T)}{\partial u \partial x} \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial x}.$$

Andererseits aber wird bei der Gleichung (5) eine Identität, wenn man darin $v$ durch $u(x, \Pi, T)$ ersetzt. Durch Differentieren giebt diese Identität:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(u, x, T)}{\partial u^2} \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} + 1 = 0, \\ &\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(u, x, T)}{\partial u^2} \frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial x} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(u, x, T)}{\partial u \partial x} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

so dass die vorstehenden Identitäten werden zu:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi^2} = - \frac{1}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u^2}}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial x} = - \frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u \partial x}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u^2}}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2} = \frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u^2} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial x^2} - \left[\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u \partial x}\right]^2}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, u, T)}{\partial u^2}}. \quad (31)$$

Wenn man die Gleichungen (29), (30) und (31) mit den Ungleichungen (8), (9) und (10) vergleicht, so erhält man die Ungleichungen:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi^2} < 0, \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2} > 0, \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi^2}\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x^2} - \left[\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi \partial x}\right]^2 < 0. \qquad (34)$$

Die Gleichung (30) lehrt uns in Verbindung mit der Ungleichung (8), dass $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \Pi \partial x}$ und $\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial u \partial x}$ zwei Grössen von entgegengesetzten Vorzeichen sind. Zusammen mit den Ungleichungen (14) und (14a) nimmt dieses Ergebnis die folgende Form an:

Wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, so hat man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial \Pi} > 0. \qquad (35)$$

Wenn im Gegenteil die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist, so hat man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y,\Pi,T)}{\partial y \partial \Pi} < 0. \qquad (35a)$$

Die Gleichung (24) welche identisch gilt, giebt beim Differentieren:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi \partial T} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u \partial T}\frac{\partial u(x,\Pi,T)}{\partial \Pi},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi \partial T} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u \partial T}\frac{\partial u(x,\Pi,T)}{\partial x} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial x \partial T}.$$

Infolge der Gleichungen (28) werden diese Gleichungen zu:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi \partial T} = - \frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u^2}}. \qquad (36)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial T} = \frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial x \partial T}\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u^2} - \dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u \partial T}\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u \partial x}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(u,x,T)}{\partial u^2}}. \qquad (37)$$

Wenn man in der Funktion $l(v,x,T)$ die Variable $v$ durch $u(v,\Pi,T)$ ersetzt, so erhält man eine bestimmte Funktion der Variablen $x,\Pi,T$, $\lambda(x,\Pi,T)$. Die Übereinkunft, welche durch die Ungleichung (18) ausgedrückt wird, lässt sich auch durch die Ungleichung:

$$\lambda(x,\Pi,T) > 0 \qquad (38)$$

ausdrücken.

Die Gleichungen (16), (23) und (37) gestatten uns zu schreiben:

$$E\lambda(x,\Pi,T) = \frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x} - T\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial T}. \qquad (39)$$

In dem besonderen Falle, wo das System im Gleichgewicht ist, ist die Gleichung (25) erfüllt, und man hat einfach:

$$E\lambda(x, \Pi, T) = -T\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T}, \qquad (40)$$

so dass im besonderen die Ungleichung (38) fordert, dass man hat:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T} < 0. \qquad (41)$$

Dies sind die hauptsächlichsten Eigenschaften eines durch die normalen Veränderlichen $x$, $v$ und $T$ bestimmten Systems in dem Falle, wo die Grundlehren der klassischen Thermodynamik auf dasselbe anwendbar sind. Bei der thermodynamischen Untersuchung eines Systems, wo eine der beiden Variablen $x$ und $v$ mit Hysteresis behaftet ist, sollen uns diese Eigenschaften auf dem Wege der Analogie führen.

## Erstes Kapitel.

### Die Veränderliche v ist allein mit Hysteresis behaftet.

In diesem Kapitel, und zwar nur in diesem, wollen wir eine Änderung in der Bezeichnung vornehmen, deren Nützlichkeit in einer späteren Arbeit hervortreten wird. Wir wollen nämlich das spezifische Volumen des Systems nicht mehr mit dem Buchstaben $v$, sondern mit $w$ bezeichnen.

Wir werden annehmen, dass die Veränderliche $w$ mit Hysteresis behaftet ist, während die Veränderliche $x$ davon frei ist. Diese Voraussetzung ist für uns einfach ein Weg, um zusammenfassend an die folgenden Voraussetzungen zu erinnern:

1. Es giebt eine Funktion $\mathfrak{F}(w, x, T)$, mit welcher die innere Energie $U(w, x, T)$ durch die folgende Beziehung:

$$E\,U(w, x, T) = \mathfrak{F}(w, x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(w, x, T)}{\partial T} \qquad (1)$$

verbunden ist.

2. In jedem Gleichgewichtszustande des Systems hat man die Gleichung:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(w, x, T)}{\partial x} = 0. \qquad (2)$$

3. Bei jeder ausführbaren[1]) Änderung hat man ausser der Gleichung (2) die Beziehung:

[1]) Über die Bedeutung dieses Ausdruckes vergleiche: Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik III. Allgemeine Theorie der dauernden Änderungen: § 1 (Diese Zeitschr. **23**, 498. 1897).

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,x,T)}{\partial w^2} d w + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,x,T)}{\partial w \, \partial x} d x + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,x,T)}{\partial w \, \partial T} d T$$

$$+ f_v(w,x,\Pi,T) \mid d w \mid + d \Pi = 0. \tag{3}$$

Die Funktion $f_v(w,x,\Pi,T)$ ist der **Hysteresiskoëffizient**, der sich auf die Veränderliche $w$ bezieht.

Wir wollen die Gleichung (2) in Bezug auf $w$ auflösen, sie nimmt die Form an:

$$x = \xi(w,T). \tag{4}$$

Wir wollen setzen:

$$\left.\begin{aligned} U\,[w,\xi(w,T), \quad T] &= \mathfrak{U}(w, \quad T), \\ \mathfrak{F}\,[w,\xi(w,T), \quad T] &= \mathfrak{G}(w, \quad T), \\ f_v\,[w,\xi(w,T),\Pi, T] &= \mathfrak{f}(w,\Pi,T). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die zweite dieser Gleichungen ergiebt uns:

$$\frac{\partial \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w} = \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w} + \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial w},$$

$$\frac{\partial \mathfrak{G}(w,T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial T} + \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial T}.$$

Man hat aber nach der Definition der Funktion $\xi(w,T)$ selbst identisch:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial \xi} = 0,$$

so dass die vorstehenden Gleichungen werden zu:

$$\frac{\partial \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w} = \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{G}(w,T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial T}. \tag{7}$$

Die Gleichung (1), die beiden ersten Gleichungen (5) und die Gleichung (7) ergeben die Gleichung:

$$E\,\mathfrak{U}(w,T) = \mathfrak{G}(w,T) - T \frac{\partial \mathfrak{G}(w,T)}{\partial T}. \tag{8}$$

Die Gleichung (6), welche identisch gilt, ergiebt durch Differentieren:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w^2} &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w \, \partial \xi} \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial w}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w \, \partial T} &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w \, \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w \, \partial \xi} \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial T}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Bei jeder umkehrbaren Änderung ist die Gleichung (2) oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Gleichung (4) erfüllt, man hat also:

$$dx = \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial w}\, dw + \frac{\partial \xi(w,T)}{\partial T}\, dT.$$

Diese Gleichung zeigt beim Vergleich mit der Gleichung (3), dass man bei jeder ausführbaren Änderung die Beziehung:

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w\, \partial \xi}\,\frac{\partial \xi(w,T)}{\partial w}\right] dw$$
$$+ \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w\, \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w,\xi,T)}{\partial w\, \partial \xi}\,\frac{\partial \xi(w,T)}{\partial T}\right] dT$$
$$+ f_v(w,\xi,\Pi,T)\,|\,dw\,| + d\Pi = 0$$

hat, welche durch die letzte Gleichung (5) und die Gleichungen (9) umgewandelt werden in:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w^2}\, dw + \frac{\partial^2 \mathfrak{G}(w,T)}{\partial w\, \partial T}\, dT + \mathfrak{f}(w,\Pi,T)\,|\,dw\,| + d\Pi = 0. \quad (10)$$

Die Gleichungen (8) und (10) sind diejenigen, welche die Änderungen eines Systems beherrschen würden, dessen Zustand ausser durch die Temperatur $T$ durch eine einzige mit Hysteresis behaftete Veränderliche bestimmt wäre, nämlich durch die Variable $w$. Die Annahmen und Ableitungen, welche uns zur Untersuchung solcher Systeme gedient haben [1]), können wörtlich auch hier wiederholt werden.

Sind einmal die Änderungen von $w$ bekannt, so wird die Gleichung (4) auch die Änderungen der chemischen Variablen $x$ kennen lehren.

## Zweites Kapitel.

### Die Veränderliche x ist allein mit Hysteresis behaftet.

#### § 1. Ausgangspunkt der Theorie.

Wir nehmen jetzt an, dass die mit Hysteresis behaftete Veränderliche die chemische Variable $x$ sei, während die Veränderliche $v$ davon frei sei. Diese Voraussetzung ist den folgenden gleichwertig:

1. Es giebt eine Funktion $\mathfrak{F}(v,x,T)$, mit welcher die innere Energie $U(v,x,T)$ durch die Beziehung:

$$E\,U(v,x,T) = \mathfrak{F}(v,x,T) - T\,\frac{\partial \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial T} \quad (1)$$

verbunden ist.

---

[1]) Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I. Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen (Diese Zeitschr. 22, 545. 1897).

2. In jedem Gleichgewichtszustande des Systems hat man:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(v, x, T)}{\partial v} + \Pi = 0. \tag{2}$$

3. Bei jeder ausführbaren Änderung hat man ausser der Gleichung (2) die Beziehung:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v, x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v, x, T)}{\partial x \partial v} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v, x, T)}{\partial x \partial T} \\ \quad + f_x(v, x, \Pi, T) \mid dx \mid = 0. \end{array}\right\} \tag{3}$$

Wir wollen die Gleichung (2) nach $v$ auflösen in der Form:

$$v = v_x(x, \Pi, T), \tag{4}$$

wo $v_x$ eine Funktion ist, welche wir als eindeutig voraussetzen werden.

Da die Gleichung (2) oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Gleichung (4) in jedem Zustande einer ausführbaren Änderung stets erfüllt ist, so wird man bei einer solchen Änderung haben:

$$dv = \frac{\partial v_x}{\partial x} dx + \frac{\partial v_x}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial v_x}{\partial T} dT,$$

so dass die Gleichung (3) sich schreiben lässt:

$$\left.\begin{array}{l} \left[\frac{\partial^3 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial v_x} \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}\right] dx \\ + \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial v_x} \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT \\ \quad + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial v_x} \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi \\ \quad + f_x(v, x, \Pi, T) \mid dx \mid = 0. \end{array}\right\} \tag{5}$$

Wir wollen setzen:

$$\Phi(x, \Pi, T) = \mathfrak{F}[v_x(x, \Pi, T), x, T] + \Pi\, v_x(x, \Pi, T). \tag{6}$$

Diese Identität giebt, differentiert:

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial T} + \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x} + \Pi\right] \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v_x(x, \Pi, T) + \left[\frac{\partial \Pi(v_x, x, T)}{\partial v_x} + \Pi\right] \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

$$\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x} + \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x} + \Pi\right] \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}.$$

Nach der Definition der Funktion $v_x$ hat man identisch:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x} + \Pi = 0. \tag{2a}$$

Die vorstehenden Gleichungen werden also zu:

$$\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{f}(v_x, x, T)}{\partial T}, \tag{7}$$

$$\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi} = v_x(x, \Pi, T), \tag{8}$$

$$\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{f}(v_x, x, T)}{\partial x}. \tag{9}$$

Wenn man mit $U(x, \Pi, T)$ das bezeichnet, was aus der Funktion $U(v, x, T)$ durch Einsetzen von $v_x(x, \Pi, T)$ an Stelle von $v$ wird, so erhält man infolge der Gleichungen (1), (6), (7) und (8):

$$E\, U(x,\Pi,T) = \Phi(x,\Pi,T) - T\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial T} - \Pi \frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial T}. \tag{10}$$

Die Identität (9) ergiebt:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(v_x,x,T)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(v_x,x,T)}{\partial x \partial v_x}\,\frac{\partial v_x(x,\Pi,T)}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial T} = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(v_x,x,T)}{\partial x \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(v_x,x,T)}{\partial x \partial v_x}\,\frac{\partial v_x(x,\Pi,T)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial \Pi} = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(v_x,x,T)}{\partial x \partial v_x}\,\frac{\partial v_x(x,\Pi,T)}{\partial \Pi}.$$

Setzen wir ausserdem:

$$f_x[v_x(x,\Pi,T), x, \Pi, T] = \varphi_x(x,\Pi,T), \tag{11}$$

so sehen wir, dass sich die Beziehung (5) auch schreiben lässt:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial T}\,dT + \frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x \partial \Pi}\,d\Pi + \varphi(x,\Pi,T)\,|dx| = 0. \tag{12}$$

Diese Beziehung bestimmt das Gesetz, nach welchem sich die chemische Variable $x$ ändert, wenn man die Temperatur $T$ und den Druck $\Pi$ ändert. Ist dieses Gesetz einmal bekannt, so gestattet die Gleichung (10), die thermischen Erscheinungen zu untersuchen, welche die Änderungen des Systems begleiten, während die Gleichung (4) das spezifische Volumen kennen lehrt, welches jedem System von $x$-, $\Pi$-, $T$-Werten entspricht.

Die Gleichungen (10) und (12) zeigen eine grosse Analogie mit denjenigen, welche die Änderungen eines Systems beherrschen, das ausser von der Temperatur nur von einer einzigen mit Hysteresis behafteten Variablen abhängt.

Indessen erfordern doch gewisse Unterschiede einige Abänderungen der Theorie.

## § 2. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden: Variable x und Variable y.

Die Identität (8) giebt uns die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} = \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}. \tag{13}$$

**Erster Fall.** Wir wollen annehmen, dass man im ganzen Felde der Variablenveränderung die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} > 0 \tag{14}$$

habe, in welchem Falle wir sagen werden, dass die chemische Variable eine Veränderliche $x$ sei. In diesem Falle lehrt uns die Gleichung (13) in Verbindung mit der Ungleichung (14), dass bei einem gegebenen Druck und bei einer gegebenen Temperatur das spezifische Volumen des Systems um so grösser ist, einen je grösseren Wert die chemische Variable hat. Wir wollen eine isotherme Änderung des Systems betrachten. Sie wird durch eine gewisse Bahn in der Ebene $\Pi O x$ dargestellt werden. Jedem Punkte $M(\Pi, x)$ der Ebene $\Pi O x$ wollen wir einen Punkt $m(\Pi, v_x)$ der Ebene $\Pi O v_x$ durch die Gleichung:

$$v_x = v_x(x, \Pi, T) \tag{15}$$

entsprechen lassen, wo $T$ den konstanten Wert behält, welcher der betrachteten Änderung entspricht. Wir wollen die Eigenschaften dieser Umwandlung untersuchen.

Einem isothermen Kreisprozesse in einem bestimmten Sinne in der Ebene $\Pi O x$ lässt die betrachtete Transformation einen geschlossenen Kreisprozess in demselben Sinne in der Ebene $\Pi O v_x$ entsprechen.

Es ist zunächst offenbar, dass einem geschlossenen Kreisprozess, dessen Bahn in der Ebene $\Pi O x$ gezogen ist, in der Ebene $\Pi O v_x$ auch ein geschlossener Kreisprozess entspricht, da wir im § 1 die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$ als eindeutig vorausgesetzt haben, es genügt also, den Teil des Satzes zu beweisen, welcher den Sinn des Kreisprozesses betrifft. Der Kürze wegen werden wir uns darauf beschränken, einen einfachen Kreisprozess zu betrachten.

Denken wir uns in der Ebene $\Pi O x$ einen einfachen Kreisprozess $S_0 S_1$ (Fig. 1) zwischen den Drucken $\Pi_0$ und $\Pi_1 (\Pi_1 > \Pi_0)$ beschrieben.

Wir wollen diesen Kreisprozess durch eine Parallele $\varpi\varpi'$ zur Axe $Ox$ zerteilen. Diese Linie schneidet in $M$ die Seite $S_0 S_1$ des Kreisprozesses, welche von links nach rechts durchlaufen wird, und in $M'$ die Seite $S_1 S_0$, welche von rechts nach links durchlaufen wird.

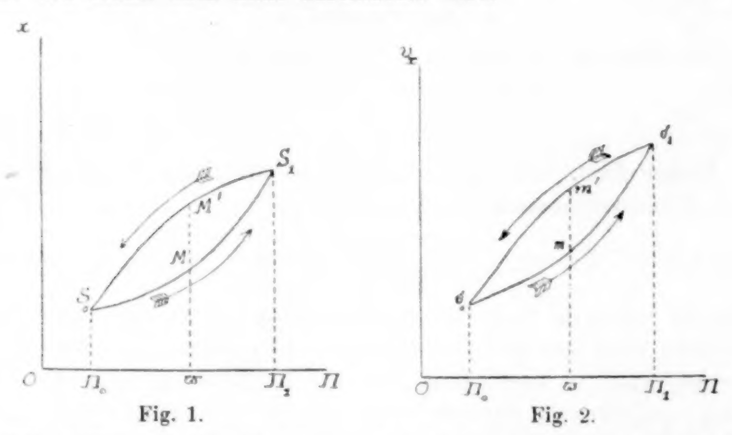



Fig. 1. Fig. 2.

Wir wollen z. B. den Kreisprozess als linksläufig annehmen. Wenn der Beobachter, welcher den Kreisprozess beschreibt, durch den Punkt $M$ hindurchgeht, so muss er also die benachbarten Punkte der durch den Kreisprozess begrenzten Ebene zu seiner Linken haben, und wenn er also das Segment $MM'$ verlässt, welches dieser Ebene angehört, so hat er den Punkt $M'$ zu seiner Linken. Die Punkte aber, welche er zu seiner Linken liegen hat, liegen über der Linie $S_0 S_1$. Der Punkt $M'$ liegt also über dem Punkte $M$. Setzt man also:

$$\varpi M = x, \varpi M' = x',$$

so hat man:

$$x' > x. \tag{16}$$

In der Ebene $\Pi O v_x$ entspricht dem Kreisprozesse $S_0 S_1$ der einfache Kreisprozess $s_0 s_1$ (Fig. 2), welcher zwischen denselben Abscissen $\Pi_0$ und $\Pi_1$ beschrieben ist. Der Geraden $\varpi\varpi'$ oder $\Pi = \varpi$, parallel zu $Ox$ entspricht die Gerade $\varpi\varpi'$, oder $\Pi = \varpi$, parallel zu $Ov_x$. Die Gerade $\varpi\varpi'$ trifft in $m$ die Seite $s_0 s_1$ des Kreisprozesses, welche von links nach rechts durchlaufen wird, und in $m'$ die Seite $s_1 s_0$ desselben, welche von rechts nach links durchlaufen wird. Der Punkt $m$ entspricht dem Punkte $M$ und der Punkt $m'$ dem Punkte $M'$. Man hat also:

$$\varpi m = v_x(x, \varpi, T),$$
$$\varpi m' = v_x(x, \varpi, T).$$

Da aber die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, so ist die Funktion $v_x(x, \varpi, T)$ eine wachsende Funktion von $x$. Die vorstehen-

den Gleichungen geben also in Verbindung mit der Ungleichung (16) die Ungleichung:

$$\varpi m' > \varpi m.$$

Der Punkt $m'$ liegt über dem Punkte $m$ und daher auch über der Linie $s_0 s_1$.

Wenn der Beobachter, welcher den Kreisprozess beschreibt, durch $m$ hindurchgeht, indem er die Linie $s_0 s_1$ in der Richtung von $s_0$ nach $s_1$ hin verfolgt, so sieht er den Punkt $m'$ und folglich auch das Segment $m m'$, welches zu der von dem Kreisprozesse $s_0 s_1$ umschlossenen Fläche gehört, zu seiner Linken. Der Kreisprozess $s_0 s_1$ ist somit auch selbst ein linksläufiger, und der ausgesprochene Satz ist bewiesen.

Eine isobare Änderung, in deren Verlaufe der Druck $\Pi$ konstant gehalten wird, wird durch eine in der Ebene $TOx$ gezogene Linie dargestellt.

Jedem Punkte $M(T, x)$ der Ebene $TOx$ können wir einen Punkt $m(T, v_x)$ der Ebene $TOv_x$ durch die Gleichung:

$$v_x = v_x(x, \Pi, T) \tag{15}$$

entsprechen lassen, wo $\Pi$ den veränderlichen Wert behält, welcher zu der betrachteten isobaren Änderung gehört.

Wie im Falle der isothermen Änderungen kann man das folgende Theorem aussprechen und beweisen:

Einem isobaren Kreisprozesse mit bestimmtem Sinne, welcher in der Ebene $TOx$ gezogen ist, entspricht ein Kreisprozess von gleichem Sinne, welcher in der Ebene $TOv$ gezogen ist.

**Zweiter Fall**: Wir wollen jetzt annehmen, dass die Ungleichung (14) umgekehrt sei, in welchem Falle wir sagen werden, dass die chemische Variable eine Veränderliche $y$ ist, und wir wollen schreiben, dass man hat:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y, \Pi, T)}{\partial y \partial \Pi} < 0. \tag{14a}$$

In diesem Falle ist das spezifische Volum des Systems bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke um so kleiner, je grösser der Wert der chemischen Variablen ist.

Eine isotherme Änderung kann durch eine Linie dargestellt werden, welche in der Ebene $\Pi Oy$ gezogen wird. Man kann auch jedem Punkte $M(\Pi, y)$ dieser Ebene einen Punkt $m\ (\Pi, v_y)$ der Ebene $\Pi Ov_y$ durch die Gleichung:

$$v_y = v_y(y, \Pi, T) \tag{15a}$$

entsprechen lassen, wo $T$ den unveränderlichen Wert behält, welcher der betrachteten isothermen Änderung zukommt.

Man kann das folgende Theorem aussprechen und beweisen:

Einem isothermen linksläufigen Kreisprozesse, welcher in der Ebene $\Pi O y$ gezogen ist, lässt die betrachtete Transformation einen rechtsläufigen Kreisprozess entsprechen, welcher in der Ebene $\Pi O v_y$ gezogen ist, und umgekehrt.

Eine isobare Änderung kann durch eine in der Ebene $TOy$ gezogene Linie dargestellt werden. Man kann auch jedem Punkte $M(T, y)$ dieser Ebene einen Punkt $m(T, v_y)$ der Ebene $TOv_y$ durch die Gleichung:

$$v_y = v_y(y, \Pi, T) \tag{15a}$$

entsprechen lassen, wo $\Pi$ den unveränderlichen Wert behält, welcher zu der betrachteten isobaren Änderung gehört.

Man kann folgendes Theorem aussprechen und beweisen:

Einem isobaren linksläufigen Kreisprozesse, welcher in der Ebene $TOy$ gezogen ist, lässt die betrachtete Transformation einen rechtsläufigen Kreisprozess entsprechen, welcher in der Ebene $TOv_y$ gezogen ist, und umgekehrt.

## § 3. Isotherme Änderungen.

Wenn man die Temperatur $T$ als konstant voraussetzt, so sind die Änderungen von $x$ und des spezifischen Volumens $v_x$ mit den Änderungen des Druckes $\Pi$ durch die Formeln:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi} d\Pi + \varphi(x, \Pi) \mid dx \mid = 0, \tag{17}$$

$$v_x = \frac{\partial \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi} = v_x(x, \Pi) \tag{18}$$

verknüpft, bei welchen es unnötig ist, die konstant gehaltene Temperatur $T$ explizit auftreten zu lassen.

In der Ebene $\Pi O x$ stellt die Gleichung (45) zwei Arten von Linien dar: Die aufsteigenden Linien, längs denen die $x$-Werte steigen ($dx > 0$), und die absteigenden Linien, längs denen die $x$-Werte fallen ($dx < 0$). Diesen beiden Linienarten lässt die Gleichung (18) in der Ebene $\Pi O v$ zwei andere Linienarten entsprechen.

Zunächst wollen wir folgende Annahme machen:

**Annahme I:** Bei gegebener Temperatur und für einen gegebenen Wert der chemischen Variablen ist das spezifische Volumen des Systems um so kleiner, je grösser der Druck ist.

Diese Annahme lässt sich durch die Ungleichung $\frac{\partial v_x}{\partial \Pi} < 0$ ausdrücken, welche durch die Gleichung (18) übergeht in:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi^2} < 0. \tag{19}$$

Wir wollen zweitens die folgende Annahme machen:

**Annahme II:** Jede ausführbare isotherme Änderung ist dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderung unterworfen.

Es sei $dx$ die Änderung von $x$ bei einer ausführbaren isothermen Änderung, bei welcher der Druck $\Pi$ sich um $d\Pi$ geändert hat. Wir wollen bei demselben Drucke $\Pi$ und bei derselben Temperatur $T$ zwei Zustände des Systems betrachten: nämlich den einen, wo die chemische Variable den Wert $x$ hat, den anderen, wo sie den Wert $(x + dx)$ hat. Der erste Zustand entspricht dem spezifischen Volumen $v_x$, der zweite dem spezifischen Volumen $(v_x + \delta v_x)$. Das vorstehende Gesetz besteht in der Aussage, dass $d\Pi$ und $\delta v_x$ von entgegengesetztem Vorzeichen sind.

Nun ist $d\Pi$ mit $dx$ durch die Beziehung (17) verknüpft, während die Gleichung (18) ergiebt:

$$\delta v_x = \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi \partial x} dx.$$

Man hat also:

$$d\Pi \, \delta v_x = \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi \partial x} d\Pi \, dx, \tag{20}$$

oder infolge der Gleichung (17):

$$d\Pi \, \delta v_x = -\left[\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} + \varphi(x, \Pi) \frac{|dx|}{dx}\right] (dx)^2.$$

Damit unabhängig vom Vorzeichen des $dx$ das erste Glied dieser Gleichung negativ sei, ist es notwendig und zureichend, dass man die beiden Ungleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} + \varphi(x, \Pi) > 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} - \varphi(x, \Pi) > 0 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

hat, welche die folgende:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} > 0 \tag{22}$$

nach sich ziehen. Nach der Voraussetzung ist $d\Pi \, \delta v_x$ stets negativ. Daher bringt die Gleichung (20) folgende Theorien mit sich:

Das Produkt $d\Pi dx$ ist immer von entgegengesetztem Vorzeichen wie $\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}$.

Um aus diesem Satze Folgerungen zu ziehen, muss man zwei Fälle unterscheiden:

**Erster Fall:** Die chemische Variable ist eine Veränderliche $x$. Man hat also die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi} > 0, \tag{14}$$

so dass vorstehendes Theorem die Ungleichung:

$$d\Pi \, dx < 0 \tag{23}$$

giebt. In der Ebene $\Pi O x$ steigt jede aufsteigende Linie von rechts nach links, jede absteigende Linie senkt sich von links nach rechts.

**Zweiter Fall:** Die chemische Variable ist eine Veränderliche $y$. Man hat dann die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y, \Pi)}{\partial y \partial \Pi} < 0, \tag{14a}$$

so dass vorstehendes Theorem die Ungleichung:

$$d\Pi \, dy > 0 \tag{23a}$$

giebt.

In der Ebene $\Pi O y$ steigt jede aufsteigende Linie von links nach rechts, jede absteigende Linie senkt sich von rechts nach links.

Die beiden vorstehenden Annahmen gestatten die Aufstellung des folgenden Satzes:

Jede isotherme ausführbare Änderung ist dem Gesetze der isothermen Gleichgewichtsverschiebung unterworfen.

Es seien also $dx$, $dv_x$, $d\Pi$ die Änderungen von $x$, $v_x$, $\Pi$ im Verlaufe einer isothermen ausführbaren Änderung. Wir können mit der Beziehung (17) die Beziehung:

$$dv_x = \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi \partial x} dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi^2} d\Pi$$

verknüpfen, welche man durch Differentieren der Beziehung (18) erhält, und diese beiden ergeben uns:

$$d\Pi \, dv_x = \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial \Pi^2} (d\Pi)^2 - \left[\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} + \varphi(x, \Pi) \frac{|dx|}{dx}\right] (dx)^2.$$

Infolge der Ungleichungen (19) und (21) giebt diese Gleichung die Ungleichung:

$$d\Pi \, dv_x < 0, \tag{24}$$

welche das Gesetz der isothermen Gleichgewichtsverschiebung ausdrückt.

Dieses Gesetz lässt sich ferner durch den folgenden Satz ausdrücken:

In der Ebene $\Pi O v_x$ steigt jede aufsteigende isotherme Linie von rechts nach links an, jede absteigende isotherme Linie senkt sich von links nach rechts herab.

Mit diesem Satze kann man die folgenden verbinden:

**Erster Fall:** Die chemische Variable ist eine Veränderliche $x$. Die beiden Ungleichungen (23) und (24) geben die Ungleichung:

$$dx\, dv_x > 0. \tag{25}$$

Eine aufsteigende Linie in der Ebene $\Pi O x$ entspricht einer aufsteigenden Linie in der Ebene $\Pi O v_x$. Eine absteigende Linie in der Ebene $\Pi O x$ entspricht einer absteigenden Linie in der Ebene $\Pi O v_x$.

**Zweiter Fall:** Die chemische Variable ist eine Veränderliche $y$. Die beiden Ungleichungen (23b) und (24) geben die Ungleichung:

$$dy\, dv_y < 0. \tag{25a}$$

Eine aufsteigende Linie in der Ebene $\Pi O y$ entspricht einer absteigenden Linie in der Ebene $\Pi O v_y$ und umgekehrt.

## § 4. Isobare Änderungen.

Wir wollen annehmen, dass eine rein virtuelle Änderung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die chemische Variable von dem Werte $x$ auf den Wert $(x + \delta x)$ bringt. Das spezifische Volumen des Systems erfährt eine Zunahme:

$$dv_x = \frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}\, \delta x.$$

Die innere Energie erfährt eine Zunahme:

$$dU = \frac{\partial U(x, \Pi, T)}{\partial x}\, \delta x.$$

Das System entwickelt eine Wärmemenge $dQ$, und man hat:

$$E\, dQ = -E\, dU - \Pi\, dv,$$

oder auch:

$$E\, dQ = -E\lambda(x, \Pi, T)\, \delta x,$$

indem man:

$$E\lambda(x, \Pi, T) = E\,\frac{\partial U(x, \Pi, T)}{\partial x} + \Pi\,\frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x} \tag{26}$$

setzt. Die Gleichungen (10) und (8) wandeln diese Gleichung (26) in:

$$E\lambda(x, \Pi, T) = \frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x, \Pi, T) - T\,\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T}\right] \tag{27}$$

um.

Wir werden jetzt die folgende Annahme machen:

**Annahme III:** Jede isobare ausführbare Änderung erfüllt das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur.

Diese Annahme kann auch unter die folgende Form gebracht werden, welche expliziter ist:

Wir wollen uns bei einer isobaren, ausführbaren Änderung, bei welcher die Temperatur eine Änderung $dT$ erfährt, die chemische Variable um $dx$ verschoben denken. Würde diese Variable dieselbe Änderung $dx$ bei einer virtuellen Änderung erleiden, bei welcher der Druck und die Temperatur konstante Werte behalten, so würde diese virtuelle Änderung eine Wärmeabsorption $\lambda(x, \Pi, T)\,dx$ hervorbringen. Diese Absorption hat dasselbe Vorzeichen, wie $dT$:

$$\lambda(x, \Pi, T)\,dx\,dT > 0. \tag{28}$$

Eine isobare ausführbare Änderung erfüllt ferner die Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x\,\partial T}\,dT + \varphi(x, \Pi, T)\,|\,dx\,| = 0, \tag{29}$$

welche erhalten wurde, indem man $d\Pi = 0$ in der Gleichung (12) setzte. Die Ungleichung (28) lässt sich also schreiben:

$$\frac{\lambda(x, \Pi, T)\,\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x\,\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2} + \varphi(x, \Pi, T)\,\dfrac{|\,dx\,|}{dx}} < 0.$$

Die Ungleichungen (21) bringen diese Ungleichung auf:

$$\lambda(x, \Pi, T)\,\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x\,\partial T} < 0. \tag{30}$$

Der Einfachheit wegen wollen wir von jetzt an voraussetzen, dass die Grösse $\lambda(x, \Pi, T)$ im gesamten Gebiete der Änderungen von $x$, $\Pi$ und $T$ ein konstantes Vorzeichen behält. Wir können uns dann die chemische Variable $x$ so gewählt denken, dass man die Ungleichung:

$$\lambda(x, \Pi, T) > 0 \tag{31}$$

hat.

Mittels der durch diese Ungleichung ausgedrückten Übereinkunft wird sich die Ungleichung (30) auf die Form:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x\,\partial T} < 0 \tag{32}$$

bringen lassen, während die Ungleichung (28) zu:

$$dx\,dT > 0 \tag{33}$$

wird.

Diese letzte Ungleichung zieht folgenden Satz nach sich:

In der Ebene $TOx$ steigt jede aufsteigende Isobare von links nach rechts an, und senkt sich jede absteigende Isobare von rechts nach links herab.

Der Verlauf der Isobaren in der Ebene $TOv_x$ kann theoretisch nicht in allgemeiner Weise vorausgesagt werden, nur der Versuch allein kann ihn in jedem einzelnen Falle kennen lehren.

## § 5. Geschlossene Kreisprozesse und natürliche Zustände.

Wir wollen eine ausführbare Umwandlung betrachten, welche das System aus dem Anfangszustande 0 in den Zustand 1 überführt. Wir nehmen an, dass man habe:

$$T_1 = T_0, \qquad \Pi_1 = \Pi_0, \tag{34}$$

und wollen die notwendige und hinreichende Bedingung für die Gleichung:

$$x_1 = x_0$$

suchen. In diesem Falle wird das spezifische Endvolumen $v_x(x_1, \Pi_1, T_1)$ dem spezifischen Anfangsvolumen $v_x(x_0, \Pi_0, T_0)$ gleich sein, und ist die betrachtete Umwandlung ein Kreisprozess.

Integrieren wir die Gleichung (12) für eine Umwandlung, welche die Gleichungen (34) erfüllt, so finden wir die Beziehung:

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \Pi_0, T_0)}{\partial x_1} - \frac{\partial \Phi(x_0, \Pi_0, T_0)}{\partial x_0} + \Sigma \varphi(x, \Pi, T) \mid dx \mid = 0. \tag{35}$$

Damit man aber hat $x_1 = x_0$, ist es infolge der beständig erfüllten Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi_0, T_0)}{\partial x^2} > 0 \tag{22}$$

hinreichend, dass man die Gleichung:

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \Pi_0, T_0)}{\partial x_1} = \frac{\partial \Phi(x_0, \Pi_0, T_0)}{\partial x_0}$$

hat. Es ist übrigens offenbar, dass diese Bedingung notwendig ist. Die Gleichung (35) führt uns also zu dem folgenden Satze:

Damit eine Änderung, welche den Bedingungen (34) unterworfen ist, einen geschlossenen Kreisprozess bilde, ist es notwendig und hinreichend, dass man die Gleichung:

$$\Sigma \varphi(x, \Pi, T) \mid dx \mid = 0 \tag{36}$$

hat, worin sich die Summierung über alle Elemente der betrachteten Änderung erstreckt.

Aus diesem Satze lässt sich leicht der folgende ableiten:

Wenn man in dem Raume der $(\Pi, T, x)$ die geschlossene Linie, welche einen Kreisprozess darstellt, zieht, so schneidet diese Linie die Fläche, welche von der Gleichung:

$$\varphi(x, \Pi, T) = 0 \tag{37}$$

dargestellt wird. Die Anzahl der Schnittpunkte ist notwendigerweise eine gerade.

Die durch die Gleichung (37) dargestellte Fläche ist die Fläche der natürlichen Zustände im Raume der $(\Pi, T, x)$.

Wenn wir die Gleichung (37) nach $x$ auflösen, so finden wir:

$$x = \xi(\Pi, T),$$

worin die Funktion $\xi(\Pi, T)$ in gewissen Fällen mehrere Bestimmungen zulässt. Mit jeder Bestimmung der Funktion $\xi(\Pi, T)$ ist eine Bestimmung der durch die Gleichung:

$$v_x[\xi(\Pi, T), \Pi, T] = \eta(\Pi, T) \tag{38}$$

definierten Funktion $\eta(\Pi, T)$ verbunden.

Die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} x &= \xi(\Pi, T), \\ v_x &= \eta(\Pi, T), \end{aligned} \right\} \tag{39}$$

in welchen die beiden Funktionen $\xi(\Pi, T)$ und $\eta(\Pi, T)$ einander entsprechende Bedeutungen haben mögen, definieren die dem Drucke $\Pi$ und der Temperatur $T$ entsprechenden natürlichen Zustände.

Die zweite der Gleichungen (39) ist die Gleichung der natürlichen Zustandsfläche im Raume der $(\Pi, T, v_x)$.

Durch einen ähnlichen Beweis, wie wir ihn an anderer Stelle[1] gegeben haben, werden wir, von der Gleichung (36) ausgehend, die folgenden Sätze beweisen können:

Ein natürlicher Zustand ist stabil, und das System gehört in der Nähe dieses Zustandes zu der **ersten Art**, wenn man in diesem Zustande die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0 \tag{40}$$

hat.

Dagegen ist ein natürlicher Zustand instabil, und das System gehört in der Nähe dieses Zustandes zu der **zweiten Art**, wenn man in diesem Zustande die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0 \tag{40a}$$

hat.

[1] Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I, § 6: Diese Zeitschr. **22**, 554 (1897).

## § 6. Gleichung von Clausius. Scheinbares thermodynamisches Potential.

Wir wollen eine rein virtuelle Umwandlung betrachten, längs welcher das System beständig im natürlichen Zustande sei. Während einer solchen Änderung sind beständig die Gleichungen (39) erfüllt. Eine solche Änderung ist das, was wir eine pseudoreversible Umwandlung genannt haben[1]). Wenn am Ende der Umwandlung $\Pi$ und $T$, welche hier nach (39) die einzigen unabhängig Veränderlichen sind, dieselben Werte, wie im Anfang, wiedererhalten, so ist die Änderung ein pseudoreversibler Kreisprozess.

Wir werden die folgende Annahme machen:

**Annahme IV:** Jeder pseudoreversible Kreisprozess erfüllt die Gleichung von Clausius:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

wo $dQ$ die Wärmemenge ist, welche während einer der elementaren, den Kreisprozess bildenden Änderungen entwickelt wird, und wo $T$ die absolute Temperatur des Systems während dieser Umwandlung ist.

Wenn $dU$ und $dv_x$ die Änderungen sind, welche die innere Energie und das spezifische Volumen während dieser elementaren Umwandlung erfahren, so hat man:

$$E dQ = -E dU - \Pi dv,$$

eine Gleichung, welche durch die Gleichungen (8) und (10) übergeht in:

$$E dQ = -\frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x} dx + T d \frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T}. \tag{41}$$

Die vorstehende Annahme lässt sich also auch so ausdrücken:

Es muss eine eindeutige, bis auf eine Konstante bestimmte Funktion $\Sigma(\Pi, T)$ von der Art geben, dass man die Identität:

$$\left.\begin{aligned} d\frac{\partial \Phi(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial \Phi(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi}\left[\frac{\partial \xi(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial \xi(\Pi, T)}{\partial T} dT\right] \\ = -E\left[\frac{\partial \Sigma(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial \Sigma(\Pi, T)}{\partial T} dT\right] \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

hat.

Damit dem so sei, ist es offenbar notwendig und hinreichend, dass:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial \Phi[\xi(\Pi, T), \Pi, T]}{\partial \xi(\Pi, T)}\left[\frac{\partial \xi(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial \xi(\Pi, T)}{\partial T} dT\right]$$

[1]) Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I, § 9: Diese Zeitschr. **22**, 565 (1897), III, § 8; **23**, 517 (1897).

ein vollständiges Differential sei, oder dass man mit anderen Worten identisch hat:

$$\frac{1}{T}\,\frac{\partial \Phi[\xi(\Pi,T),\Pi,T]}{\partial \xi(\Pi,T)} = \theta[\xi(\Pi,T)]. \tag{43}$$

Setzen wir:

$$\theta(x) = -\frac{d\Theta(x)}{dx} \tag{44}$$

und:

$$\Omega(x,\Pi,T) = \Phi(x,\Pi,T) + T\Theta(x), \tag{45}$$

so wird sich die Bedingung (43) folgendermassen aussprechen lassen:

Die Gleichung:

$$\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial x} = 0 \tag{46}$$

verwandelt sich in eine Identität, wenn man darin $x$ durch $\xi(\Pi,T)$ ersetzt; sie giebt mit anderen Worten bei der Auflösung nach $x$:

$$x = \xi(\Pi,T). \tag{39}$$

Man kann sie als eine Form der Gleichung für die natürliche Zustandsfläche in der Ebene der $(\Pi,T,x)$ betrachten.

Die Gleichung (42) giebt uns also ohne Mühe die beiden folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Omega(\xi,\Pi,T)}{\partial T\partial \Pi} + \frac{\partial^2\Omega(\xi,\Pi,T)}{\partial T\partial \xi}\,\frac{\partial \xi(\Pi,T)}{\partial \Pi} &= -E\,\frac{\partial \Sigma(\Pi,T)}{\partial \Pi}\\ \frac{\partial^2\Omega(\xi,\Pi,T)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2\Omega(\xi,\Pi,T)}{\partial T\partial \xi}\,\frac{\partial \xi(\Pi,T)}{\partial T} &= -E\,\frac{\partial \Sigma(\Pi,T)}{\partial T}\end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Wir setzen nun:

$$\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial T} = -ES(x,\Pi,T). \tag{48}$$

Wenn wir beachten, dass die Funktion $\Sigma(\Pi,T)$ nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, so sehen wir, dass uns die Gleichungen (47) bei passender Wahl dieser Konstante zu schreiben gestattet:

$$\Sigma(\Pi,T) = S[\xi(\Pi,T),\Pi,T]. \tag{49}$$

Die Gleichungen (41) und (42) führen dann zu folgendem Satze:

Die bei einer elementaren pseudoreversiblen Änderung entwickelte Wärmemenge $dQ$ ist gegeben durch die Beziehung:

$$dQ = -T\,dS[\xi(\Pi,T),\Pi,T] = -T\,dS(x,\Pi,T). \tag{50}$$

Die Gleichung (45), welche die Funktion $\Omega$ definiert, ergiebt für jeden Zustand wegen:

$$\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial \Pi},$$

$$\Omega(x,\Pi,T) - T\,\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial T} = \Phi(x,\Pi,T) - T\,\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial T}.$$

Die Gleichungen (8) und (10) lassen sich also schreiben:

$$\frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v_x(x, \Pi, T), \tag{51}$$

$$E\,U(x, \Pi, T) = \Omega(x, \Pi, T) - \Pi \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} - T \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial T}. \tag{52}$$

Der Funktion $\Omega(x, \Pi, T)$ wollen wir den Namen „scheinbares thermodynamisches Potential bei dem konstanten Drucke $\Pi$" und der Funktion $S(x, \Pi, T)$ den Namen „scheinbare Entropie" geben.

Die Gleichungen (51), (52) und (48) führen dann zu den folgenden Sätzen:

Wenn man für ein System, in welchem nur die Variable $x$ allein mit Hysteresis behaftet ist, das scheinbare thermodynamische Potential bei konstantem Drucke kennt, so sind das spezifische Volumen, die innere Energie und die scheinbare Entropie des Systems durch ähnliche Formeln bestimmt, wie das spezifische Volumen, die innere Energie und die Entropie eines Systems in teilweisem Gleichgewicht, von welchem man das thermodynamische Potential bei konstantem Drucke kennt.

Die Gleichung (46) führt zu folgendem Satze:

Um auszudrücken, dass das erste System in natürlichem Zustande ist, hat man eine ähnliche Bedingung hinzuschreiben, wie um auszudrücken, dass das zweite System im Gleichgewicht ist.

Die Beziehung (50) führt zu folgendem Satze:

Die Wärmemenge, welche das erste System bei einer pseudoreversiblen Änderung entwickelt, ist mit der scheinbaren Entropie durch dieselbe Beziehung verbunden, welche die von dem zweiten System bei einer wirklich umkehrbaren Änderung entwickelte Wärmemenge mit der Entropie verknüpft.

Die Gleichungen (48), (51) und (52) geben die Gleichung:

$$\Omega(x, \Pi, T) = E[U(x, \Pi, T) - T S(x, \Pi, T)] + \Pi v_x(x, \Pi, T), \tag{53}$$

welche die vorstehenden Analogien vervollständigt.

### § 7. Die Ungleichung von Clausius.

Ausser zu pseudoreversiblen Änderungen ist das von uns untersuchte System auch noch zu eigentlichen umkehrbaren Änderungen fähig.

Es sind das diejenigen ausführbaren Änderungen, längs deren sich $\Pi$ und $T$ in der Weise ändern, dass die chemische Veränderliche $x$ einen konstanten Wert behält. Infolge der Beziehung (12) sind solche Änderungen charakterisiert durch die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T} dT + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} d\Pi = 0. \qquad (54)$$

Wenn man $dx$ den Wert 0 giebt, so wird die Gleichung (41) zu:

$$E dQ = T d \frac{\partial \Phi(x, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Die Gleichung (45) verwandelt diese in die Gleichung:

$$E dQ = T d \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial T} - T \frac{d\Theta(x)}{dx} dx.$$

Zieht man die Gleichung $dx = 0$ ein zweites Mal in Rechnung, und berücksichtigt man auch die Gleichung (48), so findet man:

$$dQ = -T dS(x, \Pi, T). \qquad (50a)$$

Die bei einer eigentlich umkehrbaren Änderung entwickelte Wärmemenge ist an die scheinbare Entropie durch dieselbe Beziehung gebunden, wie die bei einer pseudoreversiblen Änderung entwickelte Wärmemenge.

Wenn zwei Systemzustände gegeben sind, welche im Raume der $(\Pi, T, x)$-Werte durch die beiden Punkte $M_0(\Pi_0, T_0, x_0)$ und $M_1(\Pi_1, T_1, x_1)$ dargestellt sind, so kann man im allgemeinen von dem einen der Zustände in den anderen durch eine Reihe von umkehrbaren oder pseudoreversiblen Änderungen übergehen, welche folgendermassen zusammengesetzt ist:

Durch den Punkt $M_0$ wollen wir eine Linie führen, welche parallel zur Ebene $TO\Pi$ sei und die Beziehung (54) erfülle, wo man der Grösse $x$ den unveränderlichen Wert $x_0$ gebe. Diese Linie wird eine eigentliche umkehrbare Änderung darstellen.

Ebenso wollen wir durch den Punkt $M_1$ eine Linie führen, welche parallel zur Ebene $TO\Pi$ sei und die Beziehung (54) erfülle, wo man der Grösse $x$ den unveränderlichen Wert $x_1$ gebe. Diese Linie wird eine neue eigentliche umkehrbare Änderung darstellen.

Die erste Linie trifft die natürliche Zustandsfläche im Punkte $N_0$, die zweite Linie trifft diese Fläche im Punkte $N_1$. Den Punkt $N_0$ wollen wir mit dem Punkte $N_1$ durch eine Linie verbinden, welche vollständig in der natürlichen Zustandsfläche liege. Diese Linie wird eine pseudoreversible Änderung darstellen.

Der Weg $M_0 N_0 N_1 M_1$ wird eine solche Änderung darstellen, wie wir sie oben konstruieren wollten.

Die Beziehung (50) oder (50a) ist auf jedes Element dieser Änderung anwendbar. Durch Integration derselben über die ganze Änderung werden wir die Gleichung:

$$\int\limits_{M_0 N_0 N_1 M_1} \frac{dQ}{T} = S(x_0, \Pi_0, T_0) - S(x_1, \Pi_1, T_1). \tag{55}$$

erhalten.

Nach diesen einleitenden Voraussetzungen wollen wir die folgende Annahme machen:

**Annahme V:** Für jeden ausführbaren und nicht umkehrbaren Kreisprozess ist die Ungleichung von Clausius:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{56}$$

erfüllt.

Diese Ungleichung erstreckt sich über einen Kreisprozess, zu dessen Bildung ausser den ausführbaren Änderungen umkehrbare oder pseudoreversible Änderungen gehören.

Wir wollen eine ausführbare Änderung $M_0 R M_1$ betrachten, welche das System aus dem Zustande $M_0(x_0, \Pi_0, T_0)$ in den Zustand $M_1(x_1, \Pi_1, T_1)$ überführt.

Vom Zustand $M_1$ können wir auf einem umkehrbaren oder pseudoreversiblen Wege $M_1 N_1 N_0 M_0$ in den Zustand $M_0$ zurückgelangen.

Die Ungleichung (56) giebt bei Anwendung auf den Kreisprozess $M_0 R M_1 N_1 N_0 M_0$:

$$\int\limits_{M_0 R M_1} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{M_1 N_1 N_0 M_0} \frac{dQ}{T} = P, \tag{57}$$

worin $P$ eine wirklich positive Grösse ist. Andererseits giebt die Gleichung (55):

$$\int\limits_{M_1 N_1 N_0 M_0} \frac{dQ}{T} = S(x_1, \Pi_1, T_1) - S(x_0, \Pi_0, T_0).$$

Die Gleichung (57) zeigt uns also, dass man für jede ausführbare und nicht umkehrbare Änderung die Gleichung:

$$\int\limits_{M_0 R M_1} \frac{dQ}{T} + S(x_1, \Pi_1, T_1) - S(x_0, \Pi_0, T_0) = P \tag{58}$$

hat, worin $P$, die nicht kompensierte Umwandlung, eine positive Grösse ist.

Dieser Ausdruck für die nicht kompensierte Umwandlung mittels der scheinbaren Entropie ist dem Ausdrucke für die nicht kompensierte Umwandlung mittels der Entropie bei einem System ohne Hysteresis analog.

### § 8. Anwendung der vorstehenden Sätze auf die isothermen Änderungen.

Wir wollen nun eine ausführbare Änderung betrachten, während welcher die Temperatur $T$ konstant bleiben soll. Für eine solche Änderung zieht die Gleichung (58) folgende Ungleichung nach sich:

$$\int_{M_0 R M_1} dQ + T\left[S(x_1, \Pi_1, T) - S(x_0, \Pi_0, T)\right] > 0. \qquad (59)$$

Dieselbe Gleichung könnte man auch noch schreiben, wenn die Temperatur, anstatt den konstanten Wert $T$ zu behalten, innerhalb enger Grenzen um den bestimmten Wert $T$ herum schwanken würde.

Die Gleichung:

$$E\,dQ = -E\,dU(x, \Pi, T) - \Pi\,dv_x(x, \Pi, T)$$

verwandelt aber die vorstehende Ungleichung in die Ungleichung:

$$E[U(x_1, \Pi_1, T) - TS(x_1, \Pi_1, T)] - E[U(x_0, \Pi_0, T) - TS(x_0, \Pi_0, T)] + \int_{M_0 R M_1} \Pi\,dv_x(x, \Pi, T) < 0,$$

welche selbst infolge der Gleichung (53) zu:

$$\Omega(x_1, \Pi_1, T) - \Omega(x_0, \Pi_0, T) - \int_{M_0 R M_1} v_x(x, \Pi, T)\,d\Pi < 0 \qquad (60)$$

wird. Diese Ungleichung wird besonders interessant, wenn im Verlaufe der betrachteten Änderung nur der Druck allein kleine Schwankungen um einen festen Wert $\Pi$ herum erfährt. In diesem Falle genügt es, das erste Glied um unendlich kleine Grössen, welche sein Vorzeichen nicht ändern können, zu verschieben, um diese Ungleichung auf die Form:

$$\Omega(x_1, \Pi, T) - \Omega(x_0, \Pi, T) < 0 \qquad (61)$$

zu bringen.

Damit ein System bei **physikalisch** konstanter Temperatur und **physikalisch** konstantem Drucke eine scheinbar freiwillige Änderung erfährt, ist es notwendig, dass diese Änderung eine Verminderung des scheinbaren thermodynamischen Potentials bei konstantem Drucke mit sich bringt.

Ein System bei physikalisch konstanter Temperatur und physikalisch konstantem Drucke wird also in einem stabilen Zustande sein,

wenn $\Omega(x, \Pi, T)$, als Funktion der einzigen Variablen $x$ betrachtet, in diesem Zustande ein Minimum ist.

Andererseits kann ein solches Minimum nicht anders stattfinden, als wenn man:

$$\frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x} = 0 \tag{46}$$

hat, und diese Gleichung besagt, dass der Zustand $(x, \Pi, T)$ ein natürlicher Zustand des Systems ist. Wir können also den folgenden Satz aussprechen:

In der Nähe eines gegebenen natürlichen Zustandes ist ein System sicher von der ersten Art, wenn man in diesem natürlichen Zustande die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x^2} > 0$$

hat. Auf dem Wege der Hypothese werden wir diesen Satz etwas weiter ausdehnen und sagen:

**Annahme VI**: In der Nähe eines natürlichen Zustandes ist ein System von der ersten Art, wenn man in diesem Zustande die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x^2} > 0 \tag{62}$$

hat, und von der zweiten Art, wenn man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x^2} < 0 \tag{62a}$$

hat.

### § 9. Gesetz der Verschiebung des natürlichen Zustandes durch den Druck.

Die Gleichung:

$$\Omega(x, \Pi, T) = \Phi(x, \Pi, T) + T\Theta(x), \tag{45}$$

welche $\Omega(x, \Pi, T)$ bestimmt, giebt:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} = \frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi}.$$

Nunmehr kann die Unterscheidung zwischen einer Variablen $x$ und einer Variablen $y$ anstatt durch die Ungleichungen (14) und (14a) auf die folgende Weise getroffen werden:

Wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, so hat man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x \partial \Pi} > 0. \tag{63}$$

Wenn dagegen die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist, so hat man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(y, \Pi, T)}{\partial y \, \partial \Pi} < 0. \tag{63a}$$

Diese Ungleichungen führen auf wichtige Folgerungen bei der Untersuchung der isothermen Änderungen, welche wir jetzt entwickeln wollen. Da wir die Temperatur $T$ als konstant annehmen, so werden wir dieselbe in den Formeln dieses Paragraphen nicht mehr auftreten lassen.

**Erster Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable x.**

In der Ebene $\Pi O x$ ist die natürliche Zustandslinie dargestellt durch die Gleichung:

$$x = \xi(\Pi), \tag{39}$$

oder auch durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \Omega(x, \Pi)}{\partial x} = 0. \tag{46}$$

Der Winkelkoëffizient $\nu$ der Tangente an diese Linie hat als Wert:

$$\nu = \frac{d\xi(\Pi)}{d\Pi} = -\left[\frac{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x \, \partial \Pi}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x^2}}\right]_{x = \xi(\Pi)} . \tag{64}$$

Infolge der Ungleichung (63) ist $\dfrac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial \Pi}$ in dem hier behandelten Falle positiv. Andererseits ist nach den Ungleichungen (62) und (62a) $\dfrac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2}$ positiv oder negativ, je nachdem der betrachtete Punkt der natürlichen Zustandslinie einen stabilen oder einen instabilen natürlichen Zustand darstellt. Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

In der Ebene $\Pi O x$ senkt sich jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile natürliche Zustände darstellt, von links nach rechts herab, jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile natürliche Zustände darstellt, steigt von links nach rechts auf.

Kann es nun auf der natürlichen Zustandslinie einen Übergangspunkt $(P, X)$ geben, welcher diese Linie in zwei Teile teilt, von denen der eine stabile und der andere instabile natürliche Zustände darstellt? Wenn man die natürliche Zustandslinie verfolgt, so muss $\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x^2}$ in dem Augenblicke sein Vorzeichen wechseln, wo man durch diesen Punkt hindurchgeht. Diese als stetig angenommene Grösse

kann ihr Vorzeichen nur wechseln, wenn sie durch 0 geht. Man sieht also, dass die Koordinaten $P$, $X$ des Übergangspunktes, wenn er existiert, gegeben sind durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \Omega(X,P)}{\partial X} = 0,\\ \frac{\partial^2 \Omega(X,P)}{\partial X^2} = 0.\end{aligned}\right\} \qquad (65)$$

Die zweite der Gleichungen (65) giebt uns in Verbindung mit der Gleichung (64) den folgenden Satz:

Beim Übergangspunkte ist die Tangente an die natürliche Zustandslinie in der Ebene $\Pi O x$ parallel zu $Ox$.

Das spezifische Volumen des Systems im natürlichen Zustande, welcher dem Drucke $\Pi$ entspricht, hat nach der Gleichung (38) den Wert:

$$v_x = \eta(\Pi) = v_x[\xi(\Pi), \Pi],$$

oder auch nach der Gleichung (51):

$$v_x = \eta(\Pi) = \left[\frac{\partial \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi}\right]_{x=\xi(\Pi)}.$$

Der Winkelkoëffizient $n$ der Tangente an die natürliche Zustandslinie in der Ebene $\Pi O v_x$ hat als Wert:

$$n = \frac{d\eta(\Pi)}{d\Pi} = \left[\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi^2} + \frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi \partial x}\frac{d\xi(\Pi)}{d\Pi}\right]_{x=\xi(\Pi)},$$

oder auch infolge der Gleichung (64):

$$n = \left[\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial x \partial \Pi}\right)^2}{\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial x^2}}\right]_{x=\xi(\Pi)}. \qquad (66)$$

Die Gleichung (45) giebt uns aber die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi^2} = \frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi)}{\partial \Pi^2},$$

so dass die Ungleichung (19) sich:

$$\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi)}{\partial \Pi^2} < 0 \qquad (67)$$

schreiben lässt.

Wenn der betrachtete natürliche Zustand ein stabiler ist, so lehrt uns die Ungleichung (62), dass $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2}$ positiv ist. Die Gleichung (66) zeigt uns nun, dass $n$ negativ ist, was durch folgenden Satz ausgedrückt wird:

In der Ebene $\Pi O v_x$ senkt sich der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts herab.

In der Ebene $\Pi O v_x$ werden die Koordinaten des Übergangspunktes, wenn es einen solchen giebt, die Werte:

$$P \text{ und } V = v_x(X, P)$$

haben, wobei $X$ und $P$ durch die Gleichungen (65) bestimmt sind. Die Gleichung (66) zeigt in Verbindung mit der zweiten Gleichung (65), dass man in einem solchen Punkte:

$$n = \infty$$

hat.

Im Übergangspunkte in der Ebene $\Pi O v_x$ lässt die natürliche Zustandslinie eine zu $O v_x$ parallele Tangente zu.

Man kann nicht in allgemeiner Weise die Richtung der natürlichen Zustandslinie, welche instabile Zustände darstellt, in der Ebene $\Pi O v_x$ voraussagen. Man kann nur voraussagen, wie derjenige Teil dieser Linie gerichtet ist, welcher dem Übergangspunkte benachbart ist. Da $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2}$ sehr nahe gleich 0 ist, so zeigt nämlich die Gleichung (66), dass $n$ das Vorzeichen von

$$-\left[\frac{\left(\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}\right)^2}{\frac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x^2}}\right]_{x = \xi(\Pi)}$$

hat.

Die Ungleichung (62a) lehrt uns aber, dass für jeden instabilen natürlichen Zustand $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2}$ negativ ist. Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

In der Ebene $\Pi O v_x$ steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher dem Übergangspunkte benachbart ist, und welcher instabile Zustände darstellt, von links nach rechts an.

**Zweiter Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable y.**

In der Ebene $\Pi O y$ wird die natürliche Zustandslinie durch die Gleichung:

$$y = \xi(\Pi) \tag{39}$$

dargestellt oder auch durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \Omega(y, \Pi)}{\partial y} = 0. \tag{46}$$

Der Winkelkoëffizient $\nu$ der Tangente an diese Linie hat noch als Ausdruck:

$$v = \frac{d\,\xi(\Pi)}{d\Pi} = -\left[\frac{\dfrac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y\,\partial \Pi}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y^2}}\right]_{y=\xi(\Pi)} \tag{64a}$$

Die Ungleichungen (62), (62a) und (63a) geben uns nun den folgenden Satz:

In der Ebene $\Pi O y$ steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts an. Der Teil, welcher instabile Zustände darstellt, senkt sich von links nach rechts.

Nach Darlegung dieses Satzes kann man die Untersuchung dieses zweiten Falles dadurch vervollständigen, dass man Wort für Wort das wiederholt, was wir bei Vervollständigung der Untersuchung des ersten Falles gesagt haben.

## § 10. Gesetz der Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturänderung.

Die Gleichung (45), welche die Funktion $\Omega$ bestimmt, giebt uns unmittelbar:

$$\Omega(x,\Pi,T) - T\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial T} = \Phi(x,\Pi,T) - T\frac{\partial \Phi(x,\Pi,T)}{\partial T}.$$

Die Gleichung (27) lässt sich also schreiben:

$$E\lambda(x,\Pi,T) = \frac{\partial}{\partial x}\left[\Omega(x,\Pi,T) - T\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial T}\right]. \tag{68}$$

Wenn der Zustand des Systems ein natürlicher ist, so hat man:

$$x = \xi(\Pi,T) \tag{39}$$

und auch:

$$\frac{\partial \Omega(x,\Pi,T)}{\partial x} = 0, \tag{46}$$

so dass die Gleichung (68) wird zu:

$$EL(\Pi,T) = -T\left[\frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi,T)}{\partial x\,\partial T}\right]_{x=\xi(\Pi,T)} \tag{69}$$

wobei wir:

$$L(\Pi,T) = \lambda[\xi(\Pi,T),\Pi,T] \tag{70}$$

setzen.

Wir wollen uns die Temperatur $T$ veränderlich, aber den Druck $\Pi$ als konstant gehalten denken, so dass wir diesen nicht mehr in unseren Formeln explizit auftreten zu lassen brauchen. Die untersuchten iso-

baren Änderungen wird man in einer Ebene $TOx$ darstellen können. In dieser Ebene wird die natürliche Zustandslinie dargestellt werden durch die Gleichung:

$$x = \xi(T) \tag{39}$$

oder durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \Omega(x, T)}{\partial x} = 0. \tag{46}$$

Der Winkelkoëffizient $v$ der Tangente an diese Linie hat den Wert:

$$v = \frac{d\xi(T)}{dT} = -\left[\frac{\frac{\partial^2 \Omega(x, T)}{\partial x \partial T}}{\frac{\partial^2 \Omega(x, T)}{\partial x^2}}\right]_{x=\xi(T)}, \tag{71}$$

oder auch infolge der Gleichung (69):

$$v = \frac{d\xi(T)}{dT} = \frac{E}{T} \frac{L(T)}{\left[\frac{\partial^2 \Omega(x, T)}{\partial x^2}\right]_{x=\xi(T)}}. \tag{72}$$

Um die Ergebnisse dieser Gleichung in Worten auszudrücken, sei daran erinnert, dass nach Übereinkunft die chemische Variable so gewählt werden soll, dass die Ungleichung:

$$\lambda(x, \Pi, T) > 0 \tag{31}$$

erfüllt ist. Diese Ungleichung zieht besonders die Ungleichung:

$$L(T) > 0 \tag{73}$$

nach sich. Wenn man hiermit die Ungleichungen (62) und (62a) verbindet, so erhält man aus der Gleichung (72) den folgenden Satz:

In der Ebene $TOx$ steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts auf, der Teil, welcher instabile Zustände darstellt, senkt sich von links nach rechts.

Wenn das untersuchte System sowohl zu stabilen wie zu instabilen natürlichen Zuständen fähig ist, und zwar bei dem betrachteten Drucke, so vereinigen sich die beiden Teile der natürlichen Zustandslinie, von welchen der eine die stabilen, der andere die instabilen Zustände darstellt, in einem Übergangspunkte $(H, X)$, wo $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2}$ sein Vorzeichen wechselt, indem es Null wird.

Die Koordinaten des Übergangspunktes sind also gegeben durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(X,H)}{\partial X} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \Omega(X,H)}{\partial X^2} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (74)$$

Die letzte Gleichung (74) giebt uns in Verbindung mit der Gleichung (72) den folgenden Satz:

Beim Übergangspunkte lässt die natürliche Zustandslinie, welche in der Ebene $TOx$ gezogen ist, eine zu $Ox$ parallele Tangente zu.

Wie verläuft nun die durch die Gleichung:

$$v_x = \eta(T) \qquad (39)$$

dargestellte natürliche Zustandslinie in der Ebene $TOv_x$?

Man hat: $\eta(T) = v_x[\xi(T), T],$ (38)

und folglich hat der Winkelkoëffizient $n$ der Tangente an die durch Gleichung (39) dargestellte Linie den Wert:

$$n = \frac{d\eta(T)}{dT} = \left[\frac{\partial v_x(x,T)}{\partial T} + \frac{\partial v_x(x,T)}{\partial x}\frac{d\xi(T)}{dT}\right]_{x=\xi(T)},$$

oder auch infolge der Gleichung (72):

$$n = \frac{d\eta(T)}{dT} = \left[\frac{\partial v_x(x,T)}{\partial T} + \frac{E}{T}\,\frac{\dfrac{\partial v_x(x,T)}{\partial x}L(T)}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x,T)}{\partial x^2}}\right]_{x=\xi(T)}. \qquad (75)$$

Diese Gleichung lässt das Vorzeichen von $n$ nicht in allgemeiner Weise voraussagen. Indessen gestattet sie, dieses Vorzeichen in der Nähe des Übergangspunktes zu bestimmen. In der Nähe dieses Punktes ist nämlich $\frac{\partial^2 \Omega(x,T)}{\partial x^2}$ sehr nahe gleich 0, und wenn man die Ungleichung (73) berücksichtigt, so hat offenbar $n$ dasselbe Vorzeichen wie:

$$\left[\frac{\dfrac{\partial v_x(x,T)}{\partial x}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x,T)}{\partial x^2}}\right]_{x=\xi(T)}.$$

Man hat zwei Fälle zu unterscheiden:

**Erster Fall:** Die chemische Veränderliche ist eine Variable $x$.

Man hat dann laut Definition:

$$\frac{\partial v_x(x,T)}{\partial x} > 0.$$

Wenn man die Ungleichungen (62) und (62a) in Rechnung zieht, so kann man den folgenden Satz aussprechen:

In der Ebene $TOv_x$ steigt in der Nähe des Übergangspunktes der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts an, der Teil, welcher instabile Zustände darstellt, senkt sich von links nach rechts herab.

**Zweiter Fall**: Die chemische Veränderliche ist eine Variable $y$.

Man hat dann laut Definition:

$$\frac{\partial v_y(y, T)}{\partial y} < 0.$$

Wenn man die Ungleichungen (62) und (62a) in Rechnung zieht, so kann man den folgenden Satz aussprechen:

In der $TOv_y$ senkt sich in der Nähe des Übergangspunktes der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts herab, der Teil, welcher instabile Zustände darstellt, steigt von links nach rechts an.

**Meistens** kann man annehmen, dass ein System von gegebenem chemischen Zustande bei einem gegebenen Drucke ein um so grösseres spezifisches Volumen hat, je höher die Temperatur ist, was durch die Ungleichung:

$$\frac{\partial v_x(x, T)}{\partial T} > 0 \tag{76}$$

ausgedrückt wird.

Unter diesen Umständen kann man die vorstehenden Sätze in einer Beziehung vervollständigen. Die Gleichung (75) zeigt nämlich in diesem Falle, dass $n$ sicher positiv ist, wenn im betrachteten Punkte $\frac{\partial v_x(x, T)}{\partial x}$ und $\frac{\partial^2 \Omega(x, T)}{\partial x^2}$ gleiches Vorzeichen haben. Hieraus ergeben sich die folgenden Sätze:

In der Ebene $TOv_x$ steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, beständig von links nach rechts an, wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist.

In der Ebene $TOv_y$ steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile Zustände darstellt, beständig von links nach rechts an, wenn die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist.

§ 11. **Bedingung für die Erfüllung der Ungleichung von Clausius durch einen isothermen Kreisprozess.**

Für jeden ausführbaren Kreisprozess müssen wir die Ungleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{56}$$

haben, welche für einen isothermen Kreisprozess zu:

$$\int dQ > 0 \tag{77}$$

wird.

Nun hat man:

$$E\,dQ = -E\,dU(x, \Pi, T) - \Pi\,dv_x(x, \Pi, T),$$

so dass die vorstehende Ungleichung sich:

$$\int \Pi\,dv_x < 0 \tag{78}$$

schreiben lässt. Diese Ungleichung bringt unmittelbar den folgenden Satz mit sich:

Wenn ein isothermer Kreisprozess in der Ebene $\Pi O v_x$ durch einen Umriss von der Form einer einzigen Schleife dargestellt ist, so ist dieser Umriss rechtsläufig.

Nun kann man an diesen ersten Satz folgenden anderen anknüpfen: In der Ebene $\Pi O v_x$ kann ein isothermer Kreisprozess durch einen Umriss aus mehreren Schleifen, von welchen eine oder mehrere linksläufig wären, nicht dargestellt werden.

Wir wollen einmal wirklich annehmen, dass ein isothermer Kreisprozess bei der Temperatur $T$ in der Ebene $\Pi O v_x$ durch einen Umriss, der aus mehreren Schleifen gebildet sei, dargestellt werde. Es wird dann sicher Punkte geben, durch welche dieser Umriss zweimal hindurchgeht. $M(\Pi, v_x)$ sei ein solcher Punkt. Wir wollen annehmen, dass der eine dieser Durchgänge des Umrisses durch diesen Punkt einem Werte $x'$ von $x$ und der andere Durchgang einem Werte $x''$ derselben Variablen entspreche. Man hat:

$$x_x(x', \Pi, T) = v_x(x'', \Pi, T).$$

Diese Gleichung fordert, dass man habe:

$$x' = x''.$$

Anderenfalls würde, wenn $x$ von $x'$ in $x''$ übergeht, $\frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}$ mindestens einmal sein Vorzeichen wechseln, während wir doch im § 2 ein für allemal angenommen haben, dass das Vorzeichen von $\frac{\partial v_x(x, \Pi, T)}{\partial x}$ im ganzen Felde der Variablenwerte dasselbe bleibt.

Wenn also in der Ebene $\Pi O x$ der Verlauf eines isothermen Kreisprozesses mehrere Male durch denselben Punkt geht, so nimmt das System jedesmal beim Durchgang durch diesen Punkt wieder denselben Zustand an. Dieser Satz ist mit dem folgenden gleichwertig: Wenn in der Ebene $\Pi O x$ der Umriss, welcher einen isothermen Kreisprozess darstellt, sich aus mehreren Schleifen zusammensetzt, so stellt jede dieser Schleifen einen geschlossenen isothermen Kreisprozess dar. Daher fordert der bewiesene erste Satz, dass keine dieser Schleifen linksläufig ist.

Die beiden vorstehenden Sätze lassen sich in einen einzigen zusammenfassen: *Alle Schleifen, in welche sich ein geschlossener Umriss zerlegen lässt, der in der Ebene $\Pi O v_x$ einen isothermen Kreisprozess darstellt, sind rechtsläufig.*

Wenn man mit diesem Theorem die in § 2 aufgestellten Sätze vereinigt, so gelangt man leicht zu den folgenden:

**Erster Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable x.**

*Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene $\Pi O x$ einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind rechtsläufige.*

**Zweiter Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable y.**

*Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene $\Pi O y$ einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind linksläufige.*

### § 12. Bedingung für die Erfüllung der Ungleichung von Clausius durch einen isobaren Kreisprozess.

Die drei Gleichungen:

$$E dQ = -E dU(x, \Pi, T) - \Pi d v_x(x, \Pi, T),$$

$$E U(x, \Pi, T) = \Omega(x, \Pi, T) - T \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial T} - \Pi \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \quad (52)$$

$$v_x(x, \Pi, T) = \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \quad (51)$$

welche allgemein sind, geben:

$$E dQ = -d\left[\Omega(x, \Pi, T) - T \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial T}\right] + \frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi.$$

Bei einer isobaren Änderung hat man $d\Pi = 0$. Da ausserdem $\Pi$ konstant geworden ist, so braucht es nicht mehr explizit in der vorstehenden Formel aufzutreten, welche zu:

$$E dQ = -d\left[\Omega(x, T) - T \frac{\partial \Omega(x, T)}{\partial T}\right] \text{ wird.} \quad (79)$$

Die Ungleichung von **Clausius**:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{56}$$

wird für einen isobaren Kreisprozess infolge der Gleichung (79):

$$\int \frac{1}{T} d\left[\Omega(x, T) - T \frac{\partial \Omega(x, T)}{\partial T}\right] < 0.$$

Eine teilweise Integration formt diese Ungleichung um in:

$$\int \frac{1}{T^2}\left[\Omega(x, T) - T \frac{\partial \Omega(x, T)}{d T}\right] dT > 0. \tag{80}$$

Der betrachtete isobare Kreisprozess wird durch einen geschlossenen Umriss in der Ebene $TOx$ dargestellt. Wir wollen uns nun zunächst diesen Umriss aus einer einzigen Schleife gebildet denken.

Wenn diese Schleife linksläufig ist, so findet man ohne Mühe, dass man hat:

$$\int \frac{1}{T^2}\left(\Omega - T\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) dT = \iint \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial x}\left(\Omega - T\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) dx\, dT,$$

oder auch infolge der Gleichung (68):

$$\int \frac{1}{T^2}\left(\Omega - T\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) dT = E \iint \frac{\lambda(x, T)}{T^2} dx\, dT. \tag{81}$$

In beiden Fällen erstreckt sich das doppelte Integral über den Flächeninhalt des Umrisses.

Wenn dagegen die einzige Schleife, welche den Umriss bildet, rechtsläufig ist, so hat man:

$$\int \frac{1}{T^2}\left(\Omega - T\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) dT = -E \iint \frac{\lambda(x, T)}{T^2} dx\, dT. \tag{81a}$$

Wir sind aber übereingekommen, die chemische Variable so zu wählen, dass man beständig die Ungleichung:

$$\lambda(x, T) > 0 \tag{31}$$

hat. Man sieht also, dass die Ungleichung (80), welche mit der Gleichung (81a) unverträglich ist, eine Folgerung der Gleichung (81) ist, weshalb man folgenden Satz aussprechen darf:

Wenn der Umriss, welcher in der Ebene $TOx$ einen isobaren Kreisprozess darstellt, von einer einzigen Schleife gebildet wird, so ist diese Schleife linksläufig.

Eine ähnliche Überlegung, wie wir sie im vorangehenden Paragraphen gegeben haben, gestattet, diesen Satz durch den folgenden zu vervollständigen:

Wenn dieser Umriss in mehrere Schleifen zerlegbar ist, so ist jede dieser Schleifen linksläufig.

Beim Vergleiche dieser Sätze mit den im § 2 aufgestellten erhält man die folgenden Theoreme:

**Erster Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable x.**

Jeder isobare Kreisprozess wird in der Ebene $TOv_x$ durch einen geschlossenen Umriss dargestellt. Alle Schleifen, in welche man diesen Umriss zerlegen kann, sind linksläufig.

**Zweiter Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable y.**

Jeder isobare Kreisprozess wird in der Ebene $TOv_y$ durch einen geschlossenen Umriss dargestellt. Alle Schleifen, in welche man diesen Umriss zerlegen kann, sind rechtsläufig.

## § 13. Isotherme Änderungen.

### Lage eines einfachen Kreisprozesses zur natürlichen Zustandslinie.

**Erster Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable x.**

In der Ebene $\Pi O x$ steigt jede aufsteigende Isotherme von rechts nach links an, jede absteigende Isotherme senkt sich von links nach rechts herab (§ 3), jeder isotherme Kreisprozess ist rechtsläufig (§ 11).

Fig. 3.

Ein einfacher isothermer Kreisprozess hat also sicher die in Fig. 3 dargestellte Lage.

In einem beliebigen Punkte der Ebene schneiden sich eine aufsteigende Linie, dargestellt durch die Differentialgleichung:

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi)}{\partial x^2} + \varphi(x,\Pi)\right] dx + \frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi)}{\partial x \partial \Pi} d\Pi = 0,$$

und eine absteigende Linie, dargestellt durch die Differentialgleichung:

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi)}{\partial x^2} - \varphi_x(x,\Pi)\right] dx + \frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi)}{\partial x \partial \Pi} d\Pi = 0.$$

Es seien $\alpha$ der Winkelkoëffizient der Tangente an die erste Kurve und $\delta$ der Winkelkoëffizient der Tangente an die zweite Kurve. Wir werden haben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} + \varphi(x, \Pi)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}}, \\ \frac{1}{\delta} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2} - \varphi(x, \Pi)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}}. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

An der oberen Spitze $S_0$ eines einfachen Kreisprozesses, welcher wie in Fig. 3 angeordnet ist, hat man offenbar:

$$\delta - \alpha > 0,$$

oder auch, da $\delta$ und $\alpha$ beide negativ sind:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\alpha} < 0. \tag{83}$$

Die Gleichungen (82) geben aber:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\alpha} = \frac{2\varphi(x, \Pi)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}}.$$

Nun ist ferner die chemische Veränderliche eine Variable $x$, so dass man die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi} > 0 \tag{14}$$

hat. Die Ungleichung (83) wird also:

$$\varphi(x, \Pi) < 0. \tag{84}$$

Die obere Spitze eines einfachen, isothermen Kreisprozesses, welcher in der Ebene $\Pi O x$ gezogen wird, befindet sich in dem Gebiete der Ebene, wo $\varphi(x, \Pi)$ negativ ist.

Wenn das System in dem untersuchten Gebiete nur stabile natürliche Zustände zeigt (System der ersten Art), so hat man in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, \Pi)}{\partial x} > 0, \tag{40}$$

während man, wenn das System in dem untersuchten Gebiete nur instabile natürliche Zustände zeigt (System der zweiten Art), in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, \Pi)}{\partial x} < 0 \tag{40a}$$

hat.

Man sieht also, dass sich der vorstehende Satz auf folgende Weise aussprechen lässt:

Ist das System von der **ersten Art**, so befindet sich die obere Spitze jedes einfachen isothermen Kreisprozesses, der in der Ebene $\Pi O x$ gezogen ist, unterhalb der natürlichen Zustandslinie. Das Umgekehrte findet statt, wenn das System von der **zweiten Art** ist.

Wir haben gesehen (§ 9), dass im ersten Falle die natürliche Zustandslinie von links nach rechts sich herabsenkte, und dass im zweiten Falle die natürliche Zustandslinie von links nach rechts anstieg. Für ein System der ersten Art also liegen ein einfacher isothermer Kreisprozess $S_0 S_1$ und die natürliche Zustandslinie $NN'$ so in der Ebene $\Pi O x$, wie es Fig. 4 angiebt, für ein System der zweiten Art aber liegen sie wie in Fig. 5.

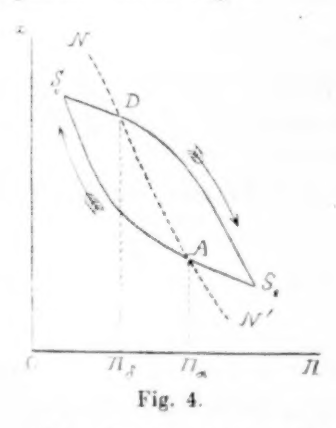


Fig. 4.

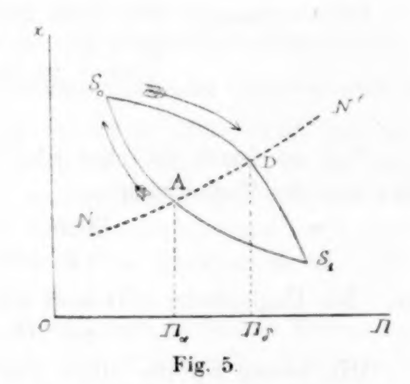


Fig. 5.

Es seien im einen und im anderen Falle $A$ der Schnittpunkt der natürlichen Zustandslinie mit der aufsteigenden Seite des Kreisprozesses und $\Pi_\alpha$ die Abscisse dieses Punktes. $D$ sei der Schnittpunkt der natürlichen Zustandslinie mit der absteigenden Seite des Kreisprozesses, und $\Pi_\delta$ sei die Abscisse dieses Punktes. Es ist klar infolge des Vorangehenden, dass man für ein System der ersten Art:

$$\Pi_\alpha - \Pi_\delta > 0 \tag{85}$$

hat und für ein System der zweiten Art:

$$\Pi_\alpha - \Pi_\delta < 0. \tag{85a}$$

Diese Bemerkungen werden uns zur Bestimmung der Lage dienen, welche von einem isothermen einfachen Kreisprozesse und der natürlichen Zustandslinie in der Ebene $\Pi O v_x$ eingenommen wird.

Wir wissen, dass in der Ebene $\Pi O v_x$

1. jede aufsteigende Isotherme von rechts nach links ansteigt, jede absteigende Isotherme sich von links nach rechts herabsenkt (§ 13).

2. jeder einfache isotherme Kreisprozess rechtsläufig ist (§ 11). Ein isothermer Kreisprozess hat also in der Ebene $\Pi O v_x$ die durch die Fig. 6 bezeichnete Anordnung.

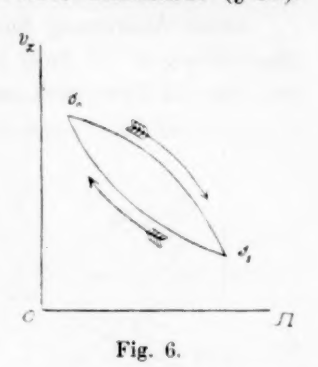


Fig. 6.

Wir wissen ausserdem:

1. dass einer aufsteigenden Isotherme der Ebene $\Pi O x$ eine aufsteigende Isotherme der Ebene $\Pi O v_x$ entspricht; dass einer absteigenden Isotherme der Ebene $\Pi O x$ eine absteigende Isotherme der Ebene $\Pi O v_x$ (§ 3) entspricht.

2. dass der natürlichen Zustandslinie $NN'$ der Ebene $\Pi O x$ die natürliche Zustandslinie $nn'$ der Ebene $\Pi O v_x$ entspricht.

Hieraus ergiebt sich offenbar:

1. dass dem Punkte $A$ mit der Abscisse $\Pi_a$, dem Schnittpunkte der Linie $NN'$ mit der aufsteigenden Seite $S_1 S_0$ in der Ebene $\Pi O x$, in der Ebene $\Pi O v_x$ ein Punkt $a$ mit derselben Abscisse $\Pi_a$ entspricht, in welchem sich die Linie $nn'$ und die aufsteigende Seite $s_1 s_0$ schneiden.

2. dass dem Punkte $D$ mit der Abscisse $\Pi_\delta$, dem Schnittpunkte der Linie $NN'$ mit der absteigenden Seite $S_0 S_1$, in der Ebene $\Pi O v_x$ ein Punkt $d$ mit derselben Abscisse $\Pi_\delta$ entspricht, in welchem sich die Linie $nn'$ und die absteigende Seite $s_0 s_1$ schneiden.

Die Ungleichung (85) giebt uns dann den folgenden Satz:

Wenn das System von der ersten Art ist, so liegt der Punkt $a$ rechts vom Punkte $d$.

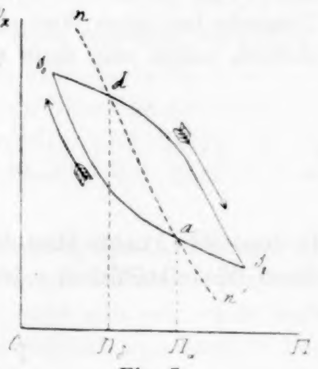


Fig. 7.

Offenbar kann dies nur sein, wenn die natürliche Zustandslinie $nn'$ in der Ebene $\Pi O x$ sich von links nach rechts herabsenkt, was wir schon wussten (§ 9).

Daher sind für ein System **erster Art** in der Ebene $\Pi O v_x$ ein isothermer einfacher Kreisprozess $s_0 s_1$, und die natürliche Zustandslinie $nn'$ nach Fig. 7 angeordnet.

Die Ungleichung (85a) giebt uns ihrerseits den folgenden Satz:

Wenn das System von der **zweiten Art** ist, so liegt der Punkt $a$ links vom Punkte $d$.

Diese Anordnung kann auftreten einmal wenn die natürliche Zustandslinie $nn'$ von links nach rechts (Fig. 8) aufsteigt, oder auch wenn sie sich von links nach rechts herabsenkt (Fig. 9).

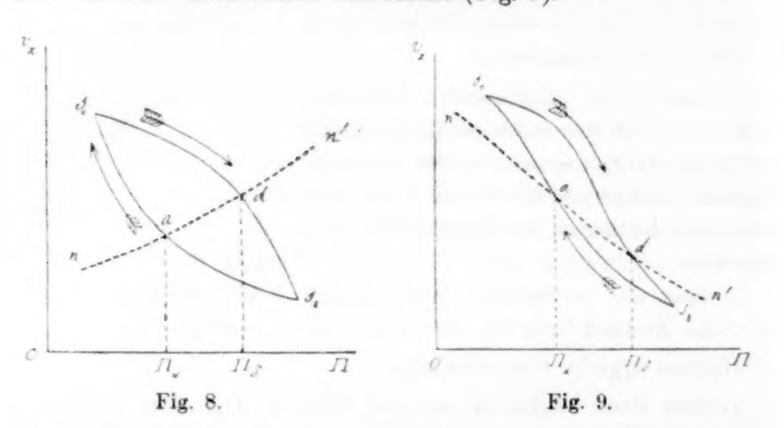


Fig. 8. Fig. 9.

Wenn ein Übergangspunkt vorhanden ist, und das untersuchte Gebiet in der Nähe desselben liegt, so wissen wir, dass die Linie der instabilen natürlichen Zustände von links nach rechts ansteigt (§ 9); die Anordnung ist dann notwendig die von Fig. 8 angegebene.

Wir wollen nun zur Zeichnung des Kreisprozesses in der Ebene $\Pi Ox$ zurückkehren.

Durch einen Punkt $A$ der natürlichen Zustandslinie gehen eine aufsteigende und eine absteigende Linie, welche in diesem Punkte Tangenten an einander sind. Der Winkelkoëffizient ihrer gemeinsamen Tangente hat einen Wert $\alpha$, welcher sich von der ersten Gleichung (82) ableitet, indem man darin $\varphi(x, \Pi) = 0$ macht. Man hat also:

$$\frac{1}{\alpha} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}}.$$

In demselben Punkte lässt die natürliche Zustandslinie eine Tangente zu, deren Winkelkoëffizient $\nu$ ist, und man hat infolge der Gleichung (64):

$$\frac{1}{\nu} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi}}.$$

Es ist ferner nach den Figg. 4 und 5 klar, dass man für jedes System, dessen chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{a} > 0$$

hat.

Zieht man die beiden vorangehenden Gleichungen in Rechnung, so sieht man aus der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega (x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi} = \frac{\partial^2 \Phi (x, \Pi)}{\partial x \partial \Pi},$$

welche sich unmittelbar aus der Gleichung (45) ergiebt, und aus der Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Pi} > 0, \tag{14}$$

dass man den folgenden Satz aussprechen kann:

Wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, so hat man in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi (x, \Pi)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Omega (x, \Pi)}{\partial x^2} > 0. \tag{86}$$

Unter Anwendung einer ähnlichen Überlegung, wie wir sie an anderer Stelle[1]) entwickelt haben, wird man folgenden reziproken Satz aufstellen:

Wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, und wenn die Ungleichung (86) in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche erfüllt ist, so ist jeder in der Ebene $\Pi O x$ beschriebene Kreisprozess in rechtsläufige Schleifen zerlegbar.

Diese beiden Sätze lassen sich in den einen folgenden vereinigen:

Wenn die chemische Veränderliche eine Variable $x$ ist, ist es für die Erfüllung der Ungleichung von Clausius durch einen jeden isothermen Kreisprozess notwendig und hinreichend, dass die Ungleichung (86) in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche erfüllt sei.

**Zweiter Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable y.**

In der Ebene $\Pi O y$ steigt jede aufsteigende Isotherme von links nach rechts an, jede absteigende Isotherme senkt sich von rechts nach links herab (§ 3). Jeder isotherme Kreisprozess ist linksläufig (§ 11).

---

[1]) Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I, § 14: Diese Zeitschr. **22**, 578 (1897).

Ein einfacher geschlossener Kreisprozess wird also sicher die von Fig. 10 angegebene Lage haben.

An der oberen Spitze $S_1$ des Kreisprozesses hat man sicher:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\alpha} > 0. \tag{83a}$$

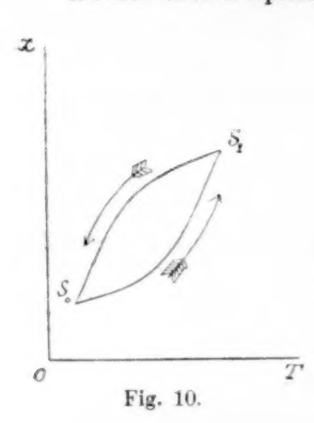



Fig. 10.

Die Gleichungen (82) geben:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\alpha} = \frac{2\varphi(y, \Pi)}{\frac{\partial^2 \Phi(y, \Pi)}{\partial y \partial \Pi}}.$$

Da die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist, so hat man ferner die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega(y, \Pi)}{\partial y \partial \Pi} < 0. \tag{14a}$$

Die Ungleichung (83a) wird also:

$$\varphi(y, \Pi) < 0. \tag{84a}$$

Die obere Spitze eines einfachen isothermen Kreisprozesses, welcher in der Ebene $\Pi Oy$ gezogen ist, befindet sich in dem Gebiete der Ebene, wo $\varphi(y, \Pi)$ negativ ist.

Wenn das System in dem untersuchten Gebiete nur stabile natürliche Zustände zeigt (System der ersten Art), so hat man in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(y, \Pi)}{\partial y} > 0, \tag{40}$$

während man, wenn das System nur instabile natürliche Zustände zeigt (System der zweiten Art), in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(y, \Pi)}{\partial y} < 0 \tag{40a}$$

hat. Man sieht also, dass sich der vorstehende Satz auf die folgende Weise aussprechen lässt:

Wenn das System zur **ersten Art** gehört, so befindet sich die obere Spitze jedes isothermen einfachen Kreisprozesses, welcher in der Ebene $\Pi Oy$ gezogen ist, unterhalb der natürlichen Zustandslinie. Das Umgekehrte findet statt, wenn das System von der **zweiten Art** ist.

Wir haben gesehen (§ 9), dass im ersten Falle die natürliche Zustandslinie von links nach rechts anstieg, während sie sich im zweiten Falle von links nach rechts herabsenkte. Für ein System der ersten

Art sind also ein einfacher isothermer Kreisprozess und die natürliche Zustandslinie $NN'$ in der Ebene $\Pi O y$ nach der Fig. 11 angeordnet, für ein System der zweiten Art ist ihre Lage wie in Fig. 12.

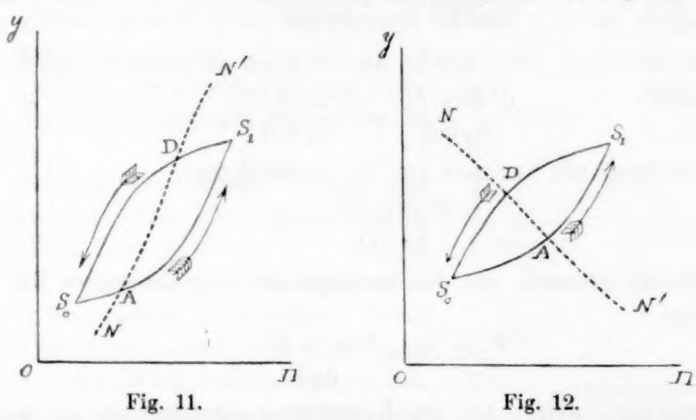



Fig. 11. Fig. 12.

Von dieser Darstellung eines einfachen isothermen Kreisprozesses in der Ebene $\Pi O y$ wird man nun übergehen zur Darstellung in der Ebene $\Pi O v_y$ unter Anwendung derselben Methode, wie in dem Falle, wo die chemische Veränderliche eine Variable $x$ war. In diesem zweiten Falle wird man genau dieselben Ergebnisse erhalten, wie im ersten.

Aus der Fig. 11, wie aus der Fig. 12 sieht man deutlich, dass man in jedem Punkte $A$ der natürlichen Zustandslinie:

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{v} > 0$$

haben muss.

Der Wert von $\alpha$ leitet sich aus der ersten Gleichung (82) ab, wenn man darin $\varphi(y, \Pi) = 0$ macht, so dass man hat:

$$\frac{1}{\alpha} = - \frac{\frac{\partial^2 \Phi(y, \Pi)}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 \Phi(y, \Pi)}{\partial y \partial \Pi}}.$$

Die Gleichung (64) giebt:

$$\frac{1}{v} = - \frac{\frac{\partial^2 \Omega(y, \Pi)}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 \Omega(y, \Pi)}{\partial y \partial \Pi}}.$$

Die vorangehende Ungleichung wird also:

$$\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(y,\Pi)}{\partial y^2} - \dfrac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y^2}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(y,\Pi)}{\partial y\, \partial \Pi} - \dfrac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y\, \partial \Pi}} < 0.$$

Die Gleichung (45), welche die Funktion $\Omega$ bestimmt, giebt aber unmittelbar:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y,\Pi)}{\partial y\, \partial \Pi} = \frac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y\, \partial \Pi},$$

eine Gleichung, mit der man nur die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y,\Pi)}{\partial y\, \partial \Pi} < 0 \tag{14a}$$

zu verbinden braucht, um die vorangehende Ungleichung in die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y,\Pi)}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \Omega(y,\Pi)}{\partial y^2} > 0 \tag{86}$$

zu verwandeln, welche mit der Ungleichung identisch ist, die wir im Falle, wo die chemische Veränderliche eine Variable $x$ war, gefunden haben.

Man könnte ferner noch auf dem Wege, den ich in meiner ersten Abhandlung: Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik, § 14, angegeben habe, beweisen, dass umgekehrt, wenn die Ungleichung (86) in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie erfüllt, und wenn die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist, jeder isotherme Kreisprozess in der Ebene $\Pi O y$ linksläufig oder in linksläufige Schleifen zerlegbar ist.

Vereinigen wir dieses Ergebnis mit dem im ersten Falle erhaltenen, so gelangen wir zu dem folgenden allgemeinen Satze:

Mag die chemische Veränderliche eine Variable $x$ oder eine Variable $y$ sein, für die Gültigkeit der Ungleichung von Clausius bei einem jeden isothermen Kreisprozess ist es notwendig und hinreichend, dass man in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\Pi,T)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Omega(x,\Pi,T)}{\partial x^2} > 0 \tag{86}$$

hat.

### § 14. Isobare Änderungen. Lage eines einfachen Kreisprozesses zu der natürlichen Zustandslinie.

Wir wollen bei der Wahl der chemischen Veränderlichen unsere Übereinkunft festhalten, welche durch die Ungleichung:

$$\lambda(x, T) > 0 \tag{31}$$

ausgedrückt ist. Wir wissen daher:

1. dass in der Ebene $TOx$ jede aufsteigende Isobare von links nach rechts ansteigt, jede absteigende Isobare sich von rechts nach links herabsenkt (§ 4);

2. dass in der Ebene $TOx$ jeder einfache isobare Kreisprozess linksläufig ist (§ 12).

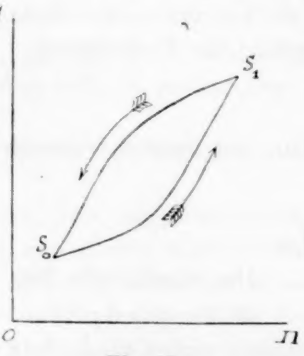


Fig. 13.

Ein einfacher isobarer Kreisprozess hat also in der Ebene $TOx$ die von Fig. 13 angegebene Lage.

Wir wollen die obere Spitze $S_1$ eines solchen Kreisprozesses betrachten. Durch dieselbe geht eine aufsteigende Linie, deren Tangente den Winkelkoëffizienten $\alpha$ hat, und eine absteigende Linie, deren Tangente den Winkelkoëffizienten $\delta$ hat, und man hat offenbar:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\alpha} > 0. \tag{87}$$

Da ferner jede Isotherme die Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}\, dx + \frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}\, dT + \varphi(x,T) \mid dx \mid = 0$$

erfüllt, so hat man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} + \varphi(x,T)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}}, \\ \frac{1}{\delta} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} - \varphi(x,T)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}}. \end{aligned}\right\} \tag{88}$$

Mittels der Gleichungen (88) wird die Ungleichung (87) zu:

$$\frac{\varphi(x,T)}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}} > 0. \tag{89}$$

Die Übereinkunft (31) bringt aber die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T} < 0 \tag{32}$$

mit sich.

Die Ungleichung (89) wird also zu:

$$\varphi(x, T) < 0.$$

Die obere Spitze eines einfachen isobaren Kreisprozesses in der Ebene $TOx$ liegt immer in dem Gebiete der Ebene, wo $\varphi(x, T)$ negativ ist.

Ein natürlicher Zustand aber ist stabil, wenn man in diesem Zustande die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, T)}{\partial x} > 0 \tag{42}$$

hat, und instabil, wenn man die Ungleichung:

$$\frac{\partial \varphi(x, T)}{\partial x} < 0 \tag{42a}$$

hat.

Der vorstehende Satz lässt sich also folgendermassen aussprechen:

Wenn das System von der **ersten Art** ist, so liegt die obere Spitze eines einfachen isobaren Kreisprozesses in der Ebene $TOx$ unterhalb der natürlichen Zustandslinie, sie liegt dagegen oberhalb dieser Linie, wenn das System von der **zweiten Art** ist.

Für ein System der ersten Art wissen wir (§ 10), dass in der Ebene $TOx$ die natürliche Zustandslinie von links nach rechts ansteigt. Für ein System der zweiten Art senkt sie sich von links nach rechts herab.

Folglich sind für ein System erster Art die natürliche Zustandslinie und der Weg eines isobaren Kreisprozesses in der Ebene $TOx$ nach Fig. 14 angeordnet, für ein System zweiter Art nach Fig. 15.

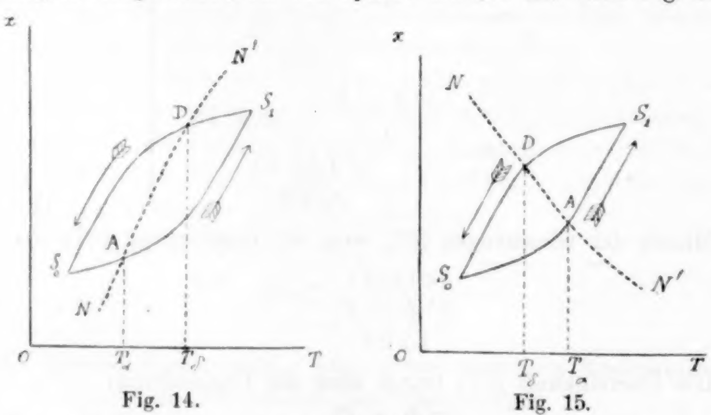



Fig. 14. Fig. 15.

Die natürliche Zustandslinie $NN'$ trifft im Punkte $A$ mit der Abscisse $T_\alpha$ die aufsteigende Seite $S_0S_1$ des Kreisprozesses und im Punkte

$D$ mit der Abscisse $T_\delta$ die absteigende Seite $S_1 S_0$. Die Fig. 14 zeigt, dass, wenn das System erster Art ist, man die Ungleichung:

$$T_\alpha - T_\delta < 0 \tag{90}$$

hat. Dagegen zeigt die Fig. 15, dass, wenn das System zweiter Art ist, man die Ungleichung:

$$T_\alpha - T_\delta > 0 \tag{90a}$$

hat. Diese Ungleichungen sind verwendbar, um die relative Lage der natürlichen Zustandslinie $nn'$ und eines einfachen isobaren Kreisprozesses $s_0 s_1$ in der Ebene $TOv_x$ zu bestimmen.

Diese Ergebnisse lassen sich nämlich mittels der folgenden zwei Bemerkungen umformen:

1. Einer aufsteigenden Linie der Ebene $TOx$ entspricht in der Ebene $TOv_x$ eine Linie, die in Wirklichkeit nur in dem Sinne durchlaufen werden kann, dass die Temperatur steigt (Erhitzungslinie).

2. Einer absteigenden Linie der Ebene $TOx$ entspricht in der Ebene $TOv_x$ eine Linie, welche in Wirklichkeit nur in dem Sinne durchlaufen werden kann, dass die Temperatur sinkt (Abkühlungslinie).

Daher kann man die folgenden Sätze aussprechen:

Wird ein einfacher isobarer Kreisprozess in der Ebene $TOv_x$ gezogen, so trifft die natürliche Zustandslinie $nn'$ die Erhitzungsseite in einem Punkt $a$ mit der Abscisse $T_\alpha$ und die Abkühlungsseite in einem Punkt $d$ mit der Abscisse $T_\delta$. Wenn das System von der **ersten Art** ist, so hat man die Ungleichung:

$$T_\alpha - T_\delta < 0. \tag{90}$$

Wenn dagegen das System von der **zweiten Art** ist, so hat man die Ungleichung:

$$T_\alpha - T_\delta > 0. \tag{90a}$$

Mit diesen Sätzen wird man unter allen Umständen die folgenden verbinden müssen:

**Wenn die chemische Veränderliche eine Variable x** ist, so ist jeder isobare einfache Kreisprozess in der Ebene $TOv_x$ linksläufig.

**Wenn die chemische Veränderliche eine Variable y** ist, so ist jeder isobare einfache Kreisprozess in der Ebene $TOv_y$ rechtsläufig.

Die mit diesen allgemeinen Sätzen verträglichen Anordnungen von Kreisprozessen und natürlichen Zustandslinien sind sehr zahlreich. Wir wollen uns damit begnügen, diejenigen aufzuzählen, welche man durch Verbindung der vorstehenden Sätze mit folgenden Voraussetzungen erhalten wird:

1. Die Erhitzungslinien in der Ebene $TOv_x$ steigen von links nach rechts an.

2. Die Abkühlungslinien senken sich von rechts nach links herab.

3. Die natürliche Zustandslinie hat diejenige Richtung, welche sie in der Nähe des Übergangspunktes haben muss.

Man hat zwei Fälle zu unterscheiden:

**Erster Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable x.**

In der Ebene $TOv_x$ muss die natürliche Zustandslinie eines Systems erster Art nach dem, was wir im § 10 gesehen haben, und nach unserer letzten Voraussetzung von links nach rechts ansteigen. Die Lage dieser Linie zu einem isobaren einfachen Kreisprozesse ist also die von Fig. 16 angegebene.

Die natürliche Zustandslinie eines Systems zweiter Art muss sich von links nach rechts herabsenken. Die Lage dieser Linie zu einem isobaren einfachen Kreisprozesse ist als die von Fig. 17 angegebene.

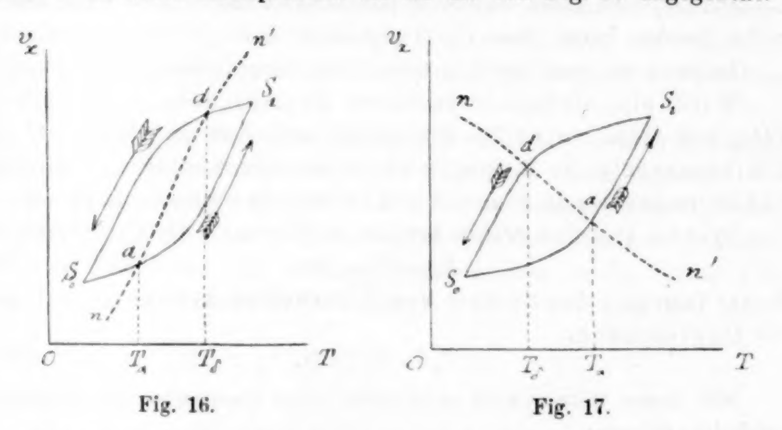



Fig. 16. Fig. 17.

**Zweiter Fall: Die chemische Veränderliche ist eine Variable y.**

Unsere letzte Voraussetzung zeigt uns in Verbindung mit dem, was wir im § 10 gesehen haben, dass in der Ebene $TOv_y$ die natürliche Zustandslinie eines Systems erster Art sich von links nach rechts herabsenkt. Die Lage dieser Linie zu einem isobaren einfachen Kreisprozesse ist also die von Fig. 18 angegebene.

Die natürliche Zustandslinie eines Systems zweiter Art steigt von links nach rechts an. Die Lage dieser Linie zu einem isobaren einfachen Kreisprozesse ist die von Fig. 19 angegebene.

Bei alledem darf man beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Thatsachen der Erfahrung nicht vergessen, dass die drei Voraussetzungen,

welche uns zum Beweise derselben gedient haben, etwas Willkür enthalten. Die Erfahrung hat bereits einen bemerkenswerten Fall geliefert, wo eine dieser Voraussetzungen aufhört, genau zu sein. Wie wir in

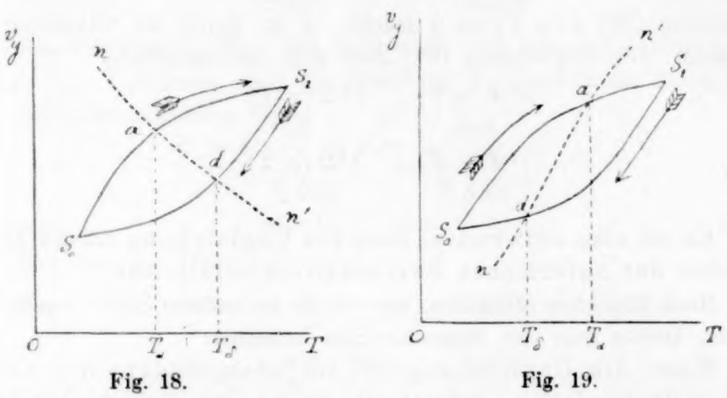


Fig. 18. Fig. 19.

einer anderen Abhandlung[1]) sehen werden, lassen sich die Beobachtungen von Herrn Ch. Ed. Guillaume über die Nickelstahle leicht deuten, wenn man annimmt, dass diese Stoffe Systeme erster Art sind, worin die chemische Veränderliche eine Variable $y$ ist. Indessen steigt im Gegensatz zu unserer dritten Voraussetzung die natürliche Zustandslinie der sogenannten umkehrbaren Stahlsorten in der Ebene $TOv_y$ von links nach rechts an. Es ist dabei kein Widerspruch mit der vorstehenden Theorie vorhanden, vorausgesetzt, dass die Lage der natürlichen Zustandslinie zu einem isobaren Kreisprozesse in der Ebene $TOv_y$ die von der Fig. 20 angegebene ist.

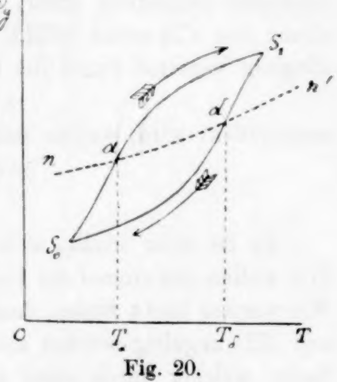


Fig. 20.

Wir wollen zu den Figg. 14 und 15 zurückkehren, welche in der Ebene $TOx$ den Weg eines einfachen isobaren Kreisprozesses darstellen. Man sieht dort deutlich, dass man in jedem Punkte $A$ der natürlichen Zustandslinie und für jede Art des Systems die Ungleichung:

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{v} > 0 \tag{91}$$

hat, wobei $\alpha$ im Punkte $A$ den Winkelkoëffizienten der Tangente an

[1]) VI. Abhandlung, Kapitel II.

die aufsteigende Linie und $\nu$ den Winkelkoëffizienten der Tangente an die natürliche Zustandslinie bedeuten.

Den Wert von $\frac{1}{\alpha}$ kann man erhalten, indem man in der ersten Gleichung (88) $\varphi(x, T) = 0$ macht. $\nu$ ist durch die Gleichung (71) gegeben. Die Ungleichung (91) lässt sich also schreiben:

$$\frac{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\frac{\partial^2 \Omega(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \Omega(x,T)}{\partial x \partial T}} < 0. \qquad (92)$$

Es ist also notwendig, dass die Ungleichung (92) in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie erfüllt sei.

Nach ähnlichen Methoden, wie wir sie an anderer Stelle[1]) gebraucht haben, könnte man den folgenden Satz beweisen:

Wenn die Ungleichung (92) in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie erfüllt ist, so ist umgekehrt auch jeder isobare Kreisprozess in der Ebene $TOx$ in linksläufige Schleifen zerlegbar und erfüllt folglich die Ungleichung von Clausius.

Die Ungleichung (92) erscheint also als die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass ein isobarer Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt. Indessen ist die Allgemeinheit dieser Bedingung begrenzt durch die Übereinkunft, welche von der Ungleichung:

$$\lambda(x, \Pi, T) > 0 \qquad (31)$$

ausgedrückt wird, welche sich auch noch schreiben lässt:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T} < 0. \qquad (32)$$

Es ist aber leicht, sich von dieser Übereinkunft frei zu machen. Wir wollen uns einmal die Ungleichungen (31) und (32) ungültig denken. Wir werden leicht finden, dass in gleicher Weise die Ungleichungen (91) und (92) ungültig werden müssen. Wir gelangen so zu dem folgenden Satze, welcher durch einen einzigen Vorbehalt eingeschränkt ist, nämlich durch die Veränderlichkeit des Vorzeichens von $\lambda(x, \Pi, T)$ im untersuchten Gebiete:

Damit ein jeder isobare Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt, ist es notwendig und hinreichend, dass man in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche die Ungleichung:

---

[1]) Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I, § 15: Diese Zeitschr. **22**, 581 (1897).

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T} \left[ \frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T}} \right] > 0 \tag{93}$$

hat. Diese Ungleichung lässt sich noch unter eine andere Form bringen.

Aus dem Umstande, dass die Gleichung der natürlichen Zustandsfläche sich auch schreiben lässt:

$$\frac{\partial \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x} = 0, \tag{46}$$

oder auch:

$$\varphi(x, \Pi, T) = 0, \tag{37}$$

folgt, dass man die Identität:

$$\frac{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Omega(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T}} = \frac{\dfrac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial x}}{\dfrac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial T}}$$

hat, so dass man die Ungleichung (93) auch schreiben kann:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T} \left[ \frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x, \Pi, T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\dfrac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial x}}{\dfrac{\partial \varphi(x, \Pi, T)}{\partial T}} \right] > 0. \tag{94}$$

---

# Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.

Von

**Julius Petersen.**

## III.

## Die Oxalsäurereihe.

### Oxalsäure.

(1) Bourgoin, Ann. de chim. et de phys. (4) **14,** 157 (1868).
(2) N. Bunge, Ber. d. d. chem. Ges. **9,** 78 (1876).
(3) Renard, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1879, 482.
(4) Balbiano und Alessi, Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 2236.

Davon abgesehen, dass Balbiano und Alessi unter besonderen Verhältnissen eine Reduktion der Oxalsäure zu Glykolsäure unter der Elektrolyse beobachtet haben und ebenfalls eine Entwickelung von Kohlenoxyd, kann man im allgemeinen die Elektrolyse der Oxalsäure durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I.}\quad (COOH)_2 = (COO)_2 + H_2$$
$$\text{II.}\quad (COO)_2 + H_2O = (COOH)_2 + O$$
$$\text{III.}\quad (COO)_2 = 2CO_2$$
$$\text{IV.}\quad (COOH)_2 + O = 2CO_2 + H_2O$$

Hiermit stimmen alle Berichte über die Elektrolyse der Oxalate überein. Von den angeführten Gleichungen kann IV gut ausgelassen werden, insofern es nur darauf ankommt, das Auftreten der Kohlensäure und den Umstand zu erklären, dass die Kohlensäuremenge stets doppelt so gross als die Differenz zwischen der entwickelten Wasserstoffmenge und dem Doppelten der freigemachten Sauerstoffmenge ist. Das einzige, das deshalb in betreff der Gasanalyse Interesse hat, ist die Sauerstoffbestimmung, da der Rest dann berechnet werden kann. Ich habe also solche Bestimmungen in den durch Elektrolyse von schwach sauren Lösungen von Kaliumoxalat entwickelten Gasgemischen vorgenommen, indem ich wie gewöhnlich in einer Kohlensäureatmosphäre elektrolysiert und darauf nach der Absorption der Kohlensäure die relativen Mengen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs bestimmt habe. Dann wurde die entsprechende Kohlensäuremenge berechnet, und endlich wurden die Resultate in Prozente umgesetzt.

Tabelle 1.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0°. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·50 | 1·50 | 2·65 | 3·65 | 5·25 | 6·55 |
| Sauerstoff | 0·25 | 0·15 | 0·20 | 0·15 | 0·35 | 0·25 |
| Wasserstoff | 33·55 | 33·45 | 33·55 | 33·50 | 33·65 | 33·60 |
| Kohlensäure | 66·20 | 66·40 | 66·25 | 66·35 | 66·00 | 66·15 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Amp.; ca. 0. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Sauerstoff | 0·15 | 0·40 | 0·45 | 4·80 |
| Wasserstoff | 33·45 | 33·70 | 33·75 | 38·15 |
| Kohlensäuren | 66·40 | 65·90 | 65·80 | 57·05 |

Die Tabellen 1 und 2 zeigen, dass Variation von Stromstärke so zu sagen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung ausübt, wogegen eine starke Verdünnung der Lösung die Sauerstoffmenge zum Wachsen bringt.

## Malonsäure.

(1) Heinrich v. Miller, Journ. f. prakt. Chemie **127**, 328 (1879).
(2) E. Bourgoin, Bull. de la soc. chim. de Paris (N. S.) **33**, **417** (1889).

Durch die Elektrolyse von Malonaten konnte man folgende Vorgänge erwarten:

$$\text{I.}\quad CH_2(COOH)_2 = CH_2(COO)_2 + H_2$$
$$\text{II.}\quad CH_2(COO)_2 + H_2O = CH_2(COOH)_2 + O$$
$$\text{III.}\quad CH_2(COO)_2 = CH_2 + 2CO_2,$$

indem $CH_2$ doch nicht frei gemacht werden konnte. Das wahrscheinlichste war, dass es sogleich oxydiert wurde, indem z. B $CH_2 + O_2 = H_2O + CO$. Hiermit stimmen dann auch die Versuche von Bourgoin überein. Er findet Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, dagegen keine Kohlenwasserstoffe. Indessen war auch die Möglichkeit vorhanden, dass zwei Molekeln Methylen sich zu Äthylen vereinigen könnten; $2CH_2 = C_2H_4$. Dieses wird von v. Miller angenommen, indem er durch Behandlung der entwickelten Gase mit Brom eine kleine Menge Bromid dargestellt hat, dessen nähere Untersuchung aus Mangel an hinreichender Stoffmenge doch keinen Beweis dafür leisten konnte.

Um nun festzustellen, ob wirklich ein wenig Äthylen durch die Elektrolyse gebildet würde, unternahm ich eine sehr lange dauernde Elektrolyse von Kaliummalonat auf gewöhnliche Weise und leitete die

entwickelten Gase durch Brom. Die Elektrolyse dauerte in allem ca. 1000 Stunden, 300 g Malonsäure wurden verbraucht. Es gelang dann, eine geringe Menge von einem Bromid zu isolieren, welches nach Waschen mit Natriumhydroxyd und Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium den Siedepunkt 131—132° zeigte. Demnächst wurde auf gewöhnliche Weise Gefrierpunkt und Schmelzpunkt bestimmt; sie waren bezw. + 1° und + 6°. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass Äthylen durch die Elektrolyse gebildet wird, wenn auch in so verschwindend kleiner Menge, dass es bei einer gewöhnlichen Gasanalyse nicht bemerkt wird. Die Elektrolyse der Malonsäure kann hiernach durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

I und II wie früher, und demnächst:

$$\text{III.}\quad 2\,CH_2(COO)_2 = C_2H_4 + 4\,CO_2$$
$$\text{IV.}\quad CH_2(COO)_2 + O_2 = CO + H_2O + 2\,CO_2,$$

wobei aber III ganz verschwindend ist.

Tabelle 1.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0°. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·50 | 1·50 | 2·65 | 4·65 | 6·50 |
| Sauerstoff | 31·05 | 30·90 | 30·40 | 30·40 | 31·45 |
| Wasserstoff | 67·95 | 68·00 | 68·45 | 67·90 | 67·10 |
| Kohlenoxyd | 1·00 | 1·10 | 1·15 | 1·70 | 1·45 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 40 | 20 | 10 | 5 |
| Sauerstoff | 26·40 | 30·90 | 33·05 | 33·10 |
| Wasserstoff | 70·45 | 68·00 | 66·75 | 66·90 |
| Kohlenoxyd | 3·15 | 1·10 | 0·20 | 0·00 |

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Verhältnisse unter verschiedenen Versuchsbedingungen, indem die Gasanalysen wie gewöhnlich mit den kohlensäurefreien Gasgemischen ausgeführt sind. Wie es aus den Tabellen ersehen wird, sind die Sauerstoff- und Wasserstoffmengen vollständig dominierend, oder mit anderen Worten die Gleichungen I und II drücken im wesentlichen den Verlauf der Elektrolyse aus. Die Malonsäure verhält sich also sehr nahe wie eine anorganische Säure.

Die Kohlenoxydmenge (das Oxydationsprodukt des Methylens) wächst schwach durch Vergrösserung der Stromstärke, recht ansehnlich durch Vergrösserung der Konzentration der Lösung.

Bernsteinsäure.

(1) Kolbe, Lieb. Ann. **113**, 244 (1860).
(2) Kékulé, Lieb. Ann. **131**, 79 (1864).
(3) Bourgoin, Ann. de chim. et de phys. (4) **14**, 157 (1868).

Durch Elektrolyse der Succinate sollen unter verschiedenen Verhältnissen Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Äthylen samt Kohlenoxyd und Acetylen entwickelt werden können. Bei den von mir ausgeführten Elektrolysen des Kaliumsuccinats in schwach saurer Lösung wurden weder Kohlenoxyd, noch Acetylen in solchen Mengen entwickelt, dass sie durch die Analysen bemerkt wurden. Im wesentlichen drücken deshalb folgende Gleichungen den Verlauf der Elektrolyse aus:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4(COO)_2 + H_2 \\ \text{II.} & C_2H_4(COO)_2 + H_2O = C_2H_4(COOH)_2 + O \\ \text{III.} & C_2H_4(COO)_2 = C_2H_4 + 2\,CO_2. \end{array}$$

Tabelle 1.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0°. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·50 | 1·50 | 2·65 | 3·70 | 5·10 | 6·30 |
| Sauerstoff | 31·35 | 28·35 | 24·90 | 24·10 | 22·15 | 19·95 |
| Wasserstoff | 65·75 | 67·90 | 67·50 | 67·30 | 68·85 | 68·75 |
| Äthylen | 2·90 | 3·75 | 7·60 | 8·60 | 9·00 | 11·03 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 30 | 20 | 10 | 5 |
| Sauerstoff | 12·00 | 20·55 | 28·35 | 32·65 | 32·60 |
| Wasserstoff | 64·30 | 65·00 | 67·90 | 66·65 | 67·15 |
| Äthylen | 23·70 | 14·45 | 3·75 | 0·70 | 0·25 |

Tabelle 1 zeigt, dass auch hier die Vergrösserung der Stromstärke in der Richtung wirkt, dass die Kohlenwasserstoffmenge wächst.

Tabelle 2 zeigt, dass Variationen in der Konzentration Ausschläge in der gewöhnlichen Richtung geben; die Konzentration scheint aber hier eine weit grössere Rolle zu spielen als bei irgend einer anderen, früher untersuchten Säure.

Zum Schluss soll es bemerkt werden, dass kleine Änderungen in den Versuchsbedingungen, sowie in dem Säuregrad, in der Temperatur in der Art und Grösse der Elektrode u. s. w., grossen Einfluss auf den Gang der Elektrolyse ausüben. In einer späteren Arbeit werde ich diese Verhältnisse näher untersuchen.

### Isobernsteinsäure.

Lassar-Cohn, Lieb. Ann. **251**, 335 (1889).

Durch seine Untersuchungen der Isobernsteinsäure (Methylmalonsäure) fand Lassar-Cohn keine Kohlenwasserstoffe, nur Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure samt etwas Kohlenoxyd.

Durch Elektrolyse einer schwach sauren Lösung des Kaliumsalzes fand ich, dass ein wenig Kohlenoxyd und Äthylen ausser den gewöhnlichen Gasen: Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure entwickelt wurden. Folgende Gleichungen können deshalb den Gang der Elektrolyse ausdrücken:

$$\text{I.}\quad CH_3CH(COOH)_2 = CH_3CH(COO)_2 + H_2,$$

$$\text{II.}\quad CH_3CH(COO)_2 + H_2O = CH_3CH(COOH)_2 + O,$$

$$\text{III.}\quad CH_3CH(COO)_2 = C_2H_4 + 2\,CO_2,$$

$$\text{IV.}\quad CH_3CH(COO)_2 + 2\,O_2 = 2\,CO + 2\,H_2O + 2\,CO_2.$$

Da ferner in der elektrolysierten Lösung etwas Acetaldehyd nachgewiesen wurde, findet auch, obwohl nach kleinem Massstabe, folgender Vorgang statt:

$$\text{V.}\quad CH_3CH(COO)_2 + O = CH_3CHO + 2\,CO_2.$$

Tabelle 1.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0°. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·50 | 1·50 | 2·65 | 3·60 | 5·00 |
| Sauerstoff | 24·30 | 14·15 | 9·75 | 7·70 | 6·65 |
| Wasserstoff | 74·05 | 83·90 | 88·15 | 89·50 | 90·45 |
| Äthylen | 1·05 | 1·20 | 1·20 | 1·70 | 1·70 |
| Kohlenoxyd | 0·60 | 0·75 | 0·90 | 1·10 | 1·20 |

Tabelle 2.

| % Salz in Lösung | 1·5 Amp.; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 40 | 20 | 10 | 5 |
| Sauerstoff | 8·20 | 14·15 | 24·75 | 31·10 |
| Wasserstoff | 89·10 | 83·90 | 74·15 | 68·00 |
| Äthylen | 1·95 | 1·20 | 0·55 | 0·55 |
| Kohlenoxyd | 0·75 | 0·75 | 0·55 | 0·35 |

Wie es aus den Tabellen zu ersehen ist, üben die Stromstärke und die Konzentration einen entsprechenden (obwohl kleinen) Einfluss wie bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure, was die Äthylenmenge betrifft. Dagegen scheinen die Sauerstoffmengen gar zu niedrig zu sein, im Verhältniss zu den entwickelten Äthylen- und Wasserstoffmengen. Dieses wird aber dadurch leicht erklärt, dass hier das ursprünglich in Frei-

heit gesetzte $CH_3CH$ hauptsächlich zu $CO_2 + 2\,H_2O$ oxydiert wird, während nur ein sehr kleiner Teil desselben als $C_2H_4$ entwickelt wird.

## Pyroweinsäure.

E. Reboul und E. Bourgoin, Compt. rend. **84**, 1231. 1395 (1877).

E. Reboul und E. Bourgoin haben die gewöhnliche und die normale Pyroweinsäure durch Elektrolyse teils der Säuren selbst und teils von ihren Kaliumsalzen, sowohl in neutralen als auch in alkalischen Lösungen untersucht. Die durch die Elektrolysen entwickelten Gase waren für beide Säuren stets ein Gemisch von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Dagegen wurde kein Olefin gefunden, indem von Brom nichts absorbiert wurde. Der Verlauf der Elektrolyse musste deshalb durch folgende Gleichungen (für beide Säuren geltend) ausgedrückt werden können:

$$\text{I.}\quad C_3H_6(COOH)_2 = C_3H_6(COO)_2 + H_2,$$
$$\text{II.}\quad C_3H_6(COO)_2 + H_2O = C_3H_6(COOH)_2 + O,$$
$$\text{III.}\quad C_3H_6(COO)_2 + 3O_2 = 2\,CO_2 + 3\,CO + 3\,H_2O,$$

wogegen die vermutete Umsetzung:

$$C_3H_6(COO)_2 = C_3H_6 + 2\,CO_2$$

nicht bestätigt wurde, da von Brom nichts absorbiert wurde.
Die Verfasser sprechen, speziell für die gewöhnliche Pyroweinsäure, aus: „En résumé, l'acide pyrotartrique ordinaire est un acide très stable qui s'électrolyse à la manière des acides mineraux.“

Ich benutzte für meine Untersuchungen das Kaliumsalz einer Säure, die leicht löslich in Alkohol und Äther war und den Schmelzpunkt 114° zeigte. Eine ca. 20prozentige Lösung wurde elektrolysiert ($^1/_2$ Amp.), und nach einer Stunde wurde eine Probe der entwickelten Gase analysiert. Ich fand:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure | 21·10% |
| Kohlenoxyd | 0·00 |
| Sauerstoff | 17·35 |
| Wasserstoff | 53·80 |
| Olefin | 7·75 |

Da es sich so gezeigt hatte, dass ein Olefin wirklich durch die Elektrolyse gebildet wurde, wurde diese fortgesetzt, und die entwickelten Gase wurden durch Brom geleitet. Die Elektrolyse dauerte 374 Stunden, und ca. 100 g Säure wurden dadurch verbraucht. Die Säure wurde zweimal täglich zugesetzt, so dass die Lösung in der Regel schwach sauer war, dann und wann doch alkalisch. Während der Elektrolyse wurde bemerkt, dass die Lösung nach und nach gelbbraun gefärbt wurde,

und nach ca. 200 Stunden Elektrolyse wurde eine kleine Menge einer brauen, klebrigen Masse ausgeschieden.

### Untersuchung des Olefins.

Das durch die Elektrolyse entstandene Olefin musste wahrscheinlich Propylen sein, indem:

$$C_3H_6(COO)_2 = C_3H_6 + 2\,CO_2.$$

So war es auch, indem das aus dem Brom durch Natriumhydroxyd ausgeschiedene Bromid, nach sorgfältigem Waschen und darauf folgendem Entwässern mit Chlorcalcium, den Siedepunkt 140—142° zeigte.

Um doch weiter das Bromid zu prüfen, wurden auf gewöhnliche Weise zwei Brombestimmungen ausgeführt.

| | Gefunden: I. | II. | Als $C_3H_6Br_2$ berechnet |
|---|---|---|---|
| $Br$: | 79·03% | 79·54% | 79·21% |

I. 0·2213 g Bromid verbrauchten 11·56 ccm Silbernitratlösung (wovon 10 ccm 0·15129 Brom entsprachen).

II. 0·1731 g Bromid verbrauchten 9·10 ccm Silbernitratlösung.

In allem waren 63 g Propylenbromid gebildet worden.

### Untersuchung der elektrolysierten Lösung.

Wie erwähnt, war die Lösung nach und nach gelbbraun geworden, braune Flocken waren ausgeschieden, und sie hatte einen besonderen starken, nicht unangenehmen Geruch angenommen. Ich prüfte ein paar Tropfen der Lösung mit der Tollensschen Flüssigkeit und bekam dadurch eine sehr starke Reaktion für Aldehyd, indem ein grosser Silberspiegel nach kurzer Zeit gebildet wurde. Auch durch Abdestillation eines Anteils der Flüssigkeit zeigte das Destillat kräftige Aldehydreaktion. Ein Aldehyd ist also unter der Elektrolyse gebildet worden, und da die Möglichkeit, dass er durch Reduktion einer Säure unter den vorliegenden Umständen als ausgeschlossen angesehen werden muss, muss er durch Oxydation eines primären Alkohols entstanden sein. Die Frage ist dann, wie ein Alkohol unter diesen Verhältnissen entstanden sein kann. Eine einfache Erklärung ist die folgende. In dem Augenblick, da das Propylen abgespalten wird, geht folgende Umsetzung vor sich:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & \\ | & & | & & \\ CH\,COO & = & CH & + & 2\,CO_2. \\ | & & \| & & \\ CH_2COO & & CH_2 & & \end{matrix}$$

Man muss dann annehmen, dass das Propylen sich im Bildungsmoment mit dem Wasser auf die eine der folgenden zwei Weisen oder auf beide umsetzt:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH. \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Da der sekundäre Propylalkohol indessen durch Oxydation Aceton, während der primäre Propionaldehyd geben würde, muss es die Umsetzung II sein, die stattfindet, möglicherweise von I begleitet.

Doch könnte die Aldehydbildung auch als eine einfache Oxydation des Propylens erklärt werden, wenn man annähme, dass das direkte Oxydationsprodokt, Propylenoxyd, sich durch Umlagerung zu Propionaldehyd umsetzte:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH. \end{array}$$

Wären Alkohole aber überhaupt in nicht gar zu kleinen Mengen gebildet worden, müssten sie ja auch isoliert werden können, und dieses versuchte ich denn auch. Die ganze elektrolytische Lösung wurde zum Sieden erwärmt und ca. $^1/_3$ abdestilliert. Zum Destillate wurde festes Kaliumkarbonat in reichlicher Menge zugesetzt, und hierdurch schied sich oben eine 6 ccm grosse Schicht aus. Diese wurde in einem kleinen Scheidetrichter abgeschieden und in einem kleinen Fraktionskolben aufs neue über festes Kaliumkarbonat destilliert; unter der Destillation stieg die Temperatur langsam und gleichförmig bis zu 100°. Da nun der sekundäre Propylalkohol (s. das Hydrat $[C_3H_7OH]_2 H_2O$) bei 80°, und der primäre bei ca. 97° siedet, so deutet schon die Destillation an, dass ein Gemisch von beiden vorliegt. Um dieses näher zu entscheiden, oxydierte ich das Destillat, welches jetzt nur Spuren von Aldehyd enthielt, durch längere Zeit schwaches Sieden mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und destillierte demnächst die gebildete Säure ab. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wurde das Silbersalz durch Silbernitrat gefällt; das so gefällte Salz wurde sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und demnächst aus siedendem Wasser

umkrystallisiert. In diesem Salze wurden zwei Silberbestimmungen ausgeführt.

| | Gefunden: | | Berechnet als: | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_2H_5COOAg$ | $CH_3COOAg$ |
| *Ag*: | 62·67% | 62·70% | 59·67% | 64·67% |

I. 0·3349 g Silbersalz gaben durch Glühen 0·2099 g Silber.
II. 0·4526 g „ „ „ „ 0·2838 g „

Diese Silberbestimmungen deuten also auf ein Gemisch von Propionsäure und Essigsäure; ein solches Gemisch musste aber eben auch durch die Oxydation gebildet werden, wenn ein Gemisch von den zwei Propylalkoholen vorlag. Ganz gewiss kann durch Oxydation von Isopropylalkohol ausser Essigsäure auch ein wenig Ameisensäure gebildet werden, durch kräftige Oxydation wird aber diese weiter zu Kohlensäure oxydiert, was hier stattgefunden haben muss, da die wässerige Lösung der Silbersalze das Sieden vertragen konnte ohne die geringste Zersetzung. Da nun Silberacetat ein wenig leichter löslich in Wasser ist, als Silberpropionat, so musste das Filtrat von den ausgeschiedenen Silbersalzen durch Eindampfen ein Silbersalz mit etwas grösserem Silberinhalt als dem gefundenen geben können, und dieses war auch der Fall, indem ich hier 63·16% fand.

0·3692 g Silbersalz gaben durch Glühen 0·2332 g Silber.

Es werden also wirklich sowohl primärer als auch sekundärer Propylalkohol durch die Elektrolyse des Kaliumpyrotartrats gebildet.

## Analyse der entwickelten Gase.

Auf Kohlenoxyd wurde stets geprüft; es wurde aber selten gefunden, dann immer durch Absorption in Cuprochlorid in Chlorwasserstoffsäure bestimmt. Übrigens sind die Analysen auf gewöhnliche Weise ausgeführt.

Tabelle 1a.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0°. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·5 |
| Propylen | 9·85 | 6·75 | 7·15 | 6·15 | 7·40 |
| Sauerstoff | 21·95 | 23·30 | 24·65 | 24·15 | 21·45 |
| Wasserstoff | 68·20 | 69·95 | 68·20 | 69·70 | 71·15 |

Tabelle 2.

| Ampère | 20% Lösung; ca. 0°. | | |
|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 |
| Propylen | 9·40 | 6·45 | 7·00 |
| Sauerstoff | 22·20 | 24·55 | 24·50 |
| Wasserstoff | 68·40 | 69·00 | 68·50 |

Die Kontrollbestimmungen in Tab. 2 sind einen Monat später als die Analysen in Tab. 1 a mit einer neuen Lösung ausgeführt. Diese neuen Bestimmungen zeigen indessen ganz dieselben Schwankungen wie früher und so nahe dieselben Werte, dass sie vollständig die Richtigkeit der zuerst gefundenen bestätigen.

Tabelle 3a.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Propylen | 6·75 | 8·40 | 8·25 | 8·25 |
| Sauerstoff | 23·30 | 20·40 | 17·80 | 15·80 |
| Kohlenoxyd | 0·00 | 0·00 | 0·65 | 0·85 |
| Wasserstoff | 69·95 | 71·20 | 73·30 | 75·10 |

Tabelle 1b.

| % Salz in Lösung | 20% Lösung; ca. 0°. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·5 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | |
| Propylen | 14·44 | 9·65 | 10·48 | 8·82 | 10·40 |
| Sauerstoff | 32·18 | 33·31 | 36·14 | 34·65 | 30·15 |

Tabelle 3b.

| Ampère | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | |
| Propylen | 9·65 | 11·80 | 11·26 | 10·99 |
| Sauerstoff | 33·31 | 28·65 | 24·28 | 21·04 |
| Kohlenoxyd | 0·00 | 0·00 | 0·89 | 1·13 |

Aus obenstehenden Tabellen wird ersehen, dass selbst recht beträchtliche Variationen der Stromstärke sowohl, als auch der Konzentration der Lösung ohne grösseren und besonders ohne regelmässigen Einfluss auf die Menge des entwickelten Propylens sind. In Betreff der Sauerstoffmenge ist diese bei wechselnder Stromstärke fast unverändert, nimmt aber bei steigender Verdünnung deutlich ab. Kohlenoxyd entsteht nur bei sehr starker Verdünnung und selbst dann nur in kleiner Menge.

## Äthylmalonsäure.

Das Präparat, welches hier angewendet wurde, war aus Malonsäureester auf gewöhnliche Weise dargestellt. Es war schön krystalli-

siert und roch gar nicht nach Buttersäure. Der Schmelzpunkt war 112°. Die Säure ist deshalb ganz sicher rein gewesen, in allem Falle buttersäurefrei. Als weitere Prüfung wurden fraktioniertes Fällen der Silbersalze aus 2 g Säure und Silberbestimmungen in diesen ausgeführt.

| | g Silbersalz | g Silber | °/₀ *Ag* |
|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung | 0·1207 | 0·0750; | also 62·14 |
| „ zweiter „ | 0·4655 | 0·2899 | 62·28 |
| „ dritter „ | 0·4181 | 0·2604 | 62·28 |
| „ vierter „ | 0·5840 | 0·3640 | 62·33 |
| „ fünfter „ | 0·2422 | 0·1507 | 62·22 |

Da Silberäthylmalonat 62·43 °/₀ *Ag* enthält, scheinen die Bestimmungen, obwohl ein wenig zu niedrig, auch darauf zu deuten, dass das Präparat sehr rein gewesen ist.

Nachdem ich demnächst durch eine vorläufige Untersuchung gefunden hatte, dass ein Olefin durch die Elektrolyse des Kaliumsalzes entwickelt wurde, stellte ich eine schwachsaure 20°/₀ige Lösung desselben dar und analysierte die bei verschiedenen Stromstärken entwickelten Gase. Darauf wurde nach und nach bis zu 10, 5 und 2 Prozenten verdünnt, und die bei 1·5 Ampère Stromstärke entwickelten Gase wurden gleichfalls analysiert (s. die Tabellen Seite 709—710). Dann wurden die verschiedenen Lösungen zusammen genommen zum ursprünglichen Rauminhalt eingedampft, und jetzt wurde auf gewöhnliche Weise elektrolysiert, so weit der Rest der Säure reichen wollte (in allem hatte ich nur 30 g), indem die entwickelten Gase durch Brom geleitet wurden. Nach ca. 60 Stunden Elektrolyse wurde das Brom mit Natriumhydroxyd behandelt, wodurch ein wenig Bromid ausgeschieden wurde. Dieses wurde erst mit Natriumhydroxyd, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und endlich destilliert. Nach allen diesen Operationen war nur sehr wenig zurück, doch wurde bei 140—142° reichlich 1 ccm aufgesammelt, und hierin wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

| Gefunden: | Als $C_3H_6Br_2$ berechnet: |
|---|---|
| 79·74°/₀ *Br* | 79·21°/₀ |

0·1757 g Bromid verbrauchten 9·26 ccm Silbernitratlösung (Seite 704).

Das entwickelte Olefin ist also Propylen.

Die elektrolysierte Flüssigkeit selbst wurde dann destilliert und zum Destillate festes Kaliumkarbonat gesetzt. Da sich hierdurch eine kleine Schicht oben ausschied (wahrscheinlich Propylalkohol), wurde aufs neue destilliert und das wässerige Destillat mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert, da es nicht möglich war, die kleine Menge Alkohol zu isolieren. Während die elektrolysierte Lösung sogleich

kräftige Aldehydreaktion gab, gab das letzte Destillat nur eine so schwache Reaktion, dass man sie ausser Betracht lassen konnte. Auf gewöhnliche Weise wurden die Silbersalze der durch die Oxydation entstandenen Säuren gefällt.

| | g Silbersalz | g Silber | | % *Ag* |
|---|---|---|---|---|
| Aus erster Fällung gaben | 0·2483 | 0·1507; | also | 60·69 |
| „ zweiter „ „ | 0·2989 | 0·1832 | | 61·29 |
| „ dritter „ „ | 0·2491 | 0·1552 | | 62·30 |

Wie bei der Pyroweinsäure (s. Seite 703) scheint auch hier sowohl primärer als auch sekundärer Propylalkohol gebildet zu sein, was auch der Fall sein musste, wenn die da gegebene Erklärung richtig wäre da das Propylen ja auch hier unter ähnlichen Verhältnissen freigemacht wird.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist also, dass die Elektrolyse des Kaliumäthylmalonats unter den beschriebenen Bedingungen im wesentlichen so verläuft:

$$\text{I. } C_2H_5CH(COOH)_2 = C_2H_5CH(COO)_2 + H_2,$$
$$\text{II. } C_2H_5CH(COO)_2 + H_2O = C_2H_5CH(COOH)_2 + O,$$
$$\text{III. } C_2H_5CH(COO)_2 = C_3H_6 + 2\,CO_2.$$

## Gasanalysen.

Untenstehende Tabellen zeigen die Resultate der auf Seite 706 erwähnten Luftanalysen.

Tabelle 1a.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0°. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 | 6·0 [1] |
| Propylen | 2·10 | 2·15 | 1·95 | 3·15 | 7·00 | 6·95 |
| Sauerstoff | 20·55 | 25·05 | 25·65 | 25·10 | 9·20 | 8·90 |
| Wasserstoff | 77·35 | 72·80 | 72·40 | 71·75 | 83·80 | 84·15 |

Tabelle 2a.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| Propylen | 2·15 | 2·05 | 1·90 | 0·65 |
| Sauerstoff | 25·05 | 24·65 | 21·80 | 32·65 |
| Wasserstoff | 72·80 | 73·30 | 76·70 | 66·70 |

[1]) Bezeichnet eine Kontrollanalyse.

Tabelle 1b.

| Ampère | 20 % Lösung; ca. 0°. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·5 | 2·5 | 4·0 | 6·0 | 6·0 [1]) |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | | | |
| Propylen | 2·72 | 2·95 | 2·69 | 4·39 | 8·35 | 8·26 |
| Sauerstoff | 26·57 | 34·41 | 35·43 | 34·98 | 10·98 | 10·58 |

Tabelle 2b.

| % Salz in Lösung | 1·5 Ampère; ca. 0°. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 10 | 5 | 2 |
| *Wasserstoff* = 100 | | | | |
| Propylen | 2·95 | 2·80 | 2·48 | 0·97 |
| Sauerstoff | 34·41 | 33·63 | 28·42 | 48·95 |

Aus diesen Tabellen wird ersehen, dass sowohl die Variationen der Stromstärke als auch die der Konzentration Einfluss auf die Mengen der entwickelten Gase ausüben; nur in Betreff des Propylens aber ist dieser Einfluss einigermassen regelmässig. Man kann im allgemeinen sagen, dass die Propylenmenge mit steigender Stromstärke wächst und mit abnehmender Konzentration sinkt.

### Sebacinsäure.

Eine konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes wurde mit 0·5 und 2 Amp. Stromstärke elektrolysiert, und die nach dem Verlauf einer Stunde entnommenen Proben der entwickelten Gase wurden analysiert. Ich fand:

| | 0·5 Amp. | 2·0 Amp. |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 0·15% | 0·24% |

Da hier nur eine so verschwindend kleine Menge Kohlensäure entwickelt wurde, setzte ich die Untersuchung der Elektrolyse dieser Säure nicht fort, indem ich aus diesem Faktum schloss, dass die Sebacinsäure unter der Elektrolyse sich in allem wesentlichen wie eine anorganische Säure verhält.

---

Hiermit sind meine Untersuchungen der Säuren der Oxalsäurereihe vorläufig beendigt.

So weit die Untersuchungen geführt sind, zeigen die gewonnenen Resultate, dass der Verlauf der Elektrolyse im wesentlichen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:

[1]) Bezeichnet eine Kontrollanalyse.

$$\text{I. } C_nH_{2n}(COOH)_2 = C_nH_{2n}(COO)_2 + H_2,$$
$$\text{II. } C_nH_{2n}(COO)_2 + H_2O = C_nH_{2n}(COOH)_2 + O,$$
$$\text{III. } C_nH_{2n}(COO)_2 = C_nH_{2n} + 2\,CO_2.$$

## Theoretische Betrachtungen.

Nachdem ich bei der Elektrolyse der Pyroweinsäure die Bildung von Propylalkohol nachgewiesen hatte, unternahm ich aufs neue eine Elektrolyse der Bernsteinsäure, um zu untersuchen, ob auch hier ein Alkohol gebildet werden könnte. Eine ca. 25 $^0/_0$ ige Lösung des Kaliumsuccinats wurde (bei 0°; $^1/_2$ Amp.) in 547 Stunden mit gleich grossen Elektroden elektrolysiert. Nach beendigter Elektrolyse wurde ein Teil der Flüssigkeit abdestilliert und zum Destillate festes Kaliumkarbonat gesetzt, wodurch sich aber nichts ausschied. Dagegen gaben alle Flüssigkeiten Aldehydreaktion, und in zwei Destillaten wurde Acetaldehyd durch Kochen mit Natriumhydroxyd als Aldehydharz nachgewiesen. Aldehyd wird also gebildet, und dieses kann wieder auf zwei Weisen entstanden sein:

Entweder: $$\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CH_2 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ COH \end{matrix}$$ oder erst:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CH_2OH \end{matrix}$$ und dann:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ CH_2OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ \vert \\ COH \end{matrix} + H_2O.$$

Da es sich nun früher gezeigt hatte, namentlich für die Isovaleriansäure, dass durch Elektrolyse mit einer im Verhältnis zur Kathode kleinen Anode bedeutend schwächere Oxydationen als durch Elektrolyse mit gleich grossen Elektroden vorgingen, so unternahm ich eine neue Elektrolyse mit kleiner Anode. Nach ca. 300 Stunden Elektrolyse wurde ein Teil der Lösung abdestilliert und zum Destillate festes Kaliumkarbonat gesetzt, wodurch sich ca. 5 ccm oben ausschied. Dieses wurde in einem Scheidetrichter abgeschieden und darauf destilliert. Das Destillat wurde zwischen 78° und 82° aufgesammelt und erwies sich durch folgende Reaktionen als Äthylalkohol:

1. Der Siedepunkt war 78—82°.

2. Durch Auflösung von festem Kaliumhydroxyd in fünf Tropfen der Flüssigkeit, Zusatz von zwei Tropfen Schwefelkohlenstoff und dann ein wenig Wasser, ein paar Tropfen Kupfersulfatlösung und endlich ein wenig verdünnte Salzsäure schied sich das gelbe Xanthogenat in reichlicher Menge aus.

3. Durch Änderung der vorgehenden Prüfung nach D. Vitales[1]) Methode durch Zusatz von Ammoniummolybdat und verdünnter Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit weinrot gefärbt.

4. Durch Erwärmen einiger Tropfen des Alkohols mit entwässertem Natriumacetat und Schwefelsäure wurde ganz deutlich Essigester gebildet.

Es ist also eine Thatsache, dass Äthylalkohol durch die Elektrolyse des Kaliumsuccinats neben Aldehyd gebildet werden kann. Dieser Alkohol kann aber wieder auf zwei verschiedene Weisen entstanden sein; entweder ganz einfach aus Äthylen und Wasser:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH, \end{matrix}$$

oder auch durch Hydrierung von Acetaldehyd, der wieder durch direkte Oxydation des Äthylens gebildet ist:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH; \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Um zu entscheiden, auf welche dieser zwei Weisen der Alkohol nun wirklich gebildet wurde, musste untersucht werden, ob er bei dem positiven oder bei dem negativen Pole entsteht. Ich führte deshalb eine Elektrolyse in dem kleinen Apparate aus, der in Fig. 3 in meiner ersten Abhandlung[2]) abgebildet ist. Die Lösung am positiven Pole wurde nach und nach stark sauer während der Elektrolyse und deshalb mehrmals des Tages mit festem Kaliumkarbonat teilweise neutralisiert, wie auch feste Bernsteinsäure zur Neutralisation der Lösung am negativen Pole zugesetzt wurde. Nach ca. 200 Stunden Elektrolyse wurde ein Teil der Flüssigkeit vom positiven Pole abdestilliert; es gelang aber nicht, Äthylalkohol zu isolieren, wogegen reichliche Mengen von Aldehyd und Aldehydharz nachgewiesen werden konnten. Der Versuch wurde dann auf eine ein wenig geänderte Weise wiederholt, indem die Lösung jede 48 Stunden vollständig erneuert wurde. Als die Elektrolyse 288 Stunden gedauert hatte, wurde eine passende Menge der gesammelten Lösungen vom positiven Pole abdestilliert und nach Zusatz von festem Kaliumkarbonat zum Destillate aufs neue destilliert. Zu diesem letzten Destillate wurde dann wieder Kaliumkarbonat gesetzt,

[1]) G. Vortmann, Anleitung zur chemischen Anal. organ. Stoffe 1891, 109.
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 101 (1900).

aber auch hier wurde gar nichts ausgeschieden. Endlich wurde ein dritter Versuch mit einem porösen Thoncylinder (Inhalt ca. 300 ccm), der in einem grossen Becherglas angebracht war, vorgenommen. Der positive Pol wurde im Thoncylinder angebracht, wo das Niveau der Lösung stets ein wenig höher als das Niveau ausserhalb gehalten wurde. Durchschnittlich jede dritte Stunde wurde festes Kaliumhydroxyd zur Flüssigkeit im Thoncylinder und feste Bernsteinsäure zur Lösung ausserhalb gesetzt. Nach ca. 300 Stunden Elektrolyse wurden dieselben Operationen wie im vorhergehenden Fall mit der Lösung im Thoncylinder vorgenommen; aber auch hier zeigte sich kein Alkohol. Die Resultate dieser Untersuchungen deuten also darauf, dass der Alkohol beim erwähnten Versuch mit 300 Stunden Elektrolyse auf die Weise entstanden ist, dass das Äthylen erst zum Alkohol oxydiert worden ist, und dieser dann am negativen Pole zum Teil zum Äthylalkohol hydriert ist. Eine dritte Möglichkeit ist ganz gewiss vorhanden, nämlich dass das Äthylen erst zu Äthylenoxyd oxydiert wurde, welches dann zu Äthylalkohol hydriert und von diesem wieder ein Teil zu Aldehyd oxydiert wurde; man hat aber keine anderen Beispiele davon, dass eine solche direkte Oxydation von einem Olefin zu einem Äther stattfinden kann, während man z. B. in der Oxydation von Dibromäthylen zu Monobromacetylbromid einen die Oxydation des Äthylens zu Aldehyd ganz entsprechenden Prozess hat, indem:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH. \end{matrix}$$

Endlich konnte Aldehyd unter der letzten Voraussetzung auch nicht am positiven Pole gebildet werden, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wurde. Da dieses nun in der That stattfindet, ist das Äthylenoxyd augenscheinlich nicht das Zwischenglied zwischen Äthylen und Äthylalkohol. Ich nehme deshalb an, dass der Äthylalkohol, welcher durch die Elektrolyse des Kaliumsuccinats gebildet wird, durch Hydrieren von dem durch Oxydation des Äthylens gebildeten Aldehyd entstehe.

Dass der Alkohol durch direkte Addition von Wasser gebildet sein könnte, würde wider die Versuchsresultate streiten, indem Alkohol dann auch durch die mit Diaphragma ausgeführten Elektrolysen gebildet sein müsste.

Als Beispiel von der Leichtigkeit, womit die Bildung des Aldehyds durch Elektrolyse von Kaliumsuccinat nachgewiesen wird, werde ich folgenden einfachen Versuch anführen. Man giesse 2 ccm einer schwach-

sauren 20%igen Lösung von Kaliumsuccinat in ein gewöhnliches Reagensglas, bringe dann zwei kleine Elektroden in der Flüssigkeit an und sende jetzt einen Strom von 1 Ampère durch die Lösung. Nach einer Minute kann man den Strom abbrechen, und durch Zusatz der Tollensschen Flüssigkeit bekommt man dann eine augenblicklich eintretende kräftige Aldehydreaktion.

Demnächst wurde ein Versuch mit Kaliummalonat vorgenommen, um zu sehen, ob hier auch Alkoholbildung stattfinden könnte. Eine 40%ige Lösung wurde in 419 Stunden unter den gewöhnlichen Verhältnissen mit kleiner positiver Elektrode elektrolysiert. Schon nach ganz kurzer Zeit gab die Lösung ganz deutliche Aldehydreaktion. Nach beendeter Elektrolyse wurde ein passender Teil der Flüssigkeit abdestilliert und festes Kaliumkarbonat zum Destillate zugesetzt. Hierdurch wurde doch nichts ausgeschieden; ich setzte aber dann 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, schüttelte das Ganze gut, schied den Alkohol in einem Scheidetrichter vom Wasser aus und destillierte wieder. Nachdem ich die Alkohole in Jodide umgewandelt hatte, wurde die Prüfung auf Methylalkohol nach Alfr. Riche und Bardys[1]) Methode durch die Bildung von Methylviolett vorgenommen. Ich bekam hierdurch eine vollständig zuverlässige, wenn auch nicht starke Reaktion für Methylalkohol, während dies nicht der Fall war bei der Kontraprüfung, die ich mit dem angewandten absoluten Alkohol unternahm. Ein wenig Methylalkohol wird also wirklich durch die Elektrolyse von Kaliummalonat gebildet, und er muss dann durch Hydrieren von Formaldehyd gebildet sein, indem also:

$$
\begin{aligned}
CH_2(COOH)_2 &= CH_2(COO)_2 + H_2,\\
CH_2(COO)_2 &= CH_2 + 2\,CO_2,\\
CH_2 + O &= CH_2O,\\
CH_2O + H_2 &= CH_3OH.
\end{aligned}
$$

Während also die Bildung des Methylalkohols und des Äthylalkohols, beziehungsweise bei der Elektrolyse der Malonsäure und der Bernsteinsäure, auf befriedigende Weise ohne Annahme einer direkten Addition von Wasser zu den Olefinen erklärt wird, scheint dieses letzte, was das Propylen betrifft, nicht bei der Elektrolyse der Pyroweinsäure der Fall zu sein. Hier wird, wie auf Seite 703 gezeigt, sowohl primärer als auch sekundärer Propylalkohol gebildet, was am einfachsten dadurch erklärt wird, dass das gebildete Propylen teils durch Wasseraddition sekundären Propylalkohol bildet:

[1]) Compt. rend. **80**, 1076 (1875).

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & + OH = & CHOH \\ \| & & | \\ CH_2 & H & CH_3, \end{array}$$

und teils, dem Äthylen entsprechend, zum Aldehyd $CH_3CH_2COH$ oxydiert wird, welcher dann zum Teil zum primären Propylalkohol hydriert wird. Hinsichtlich der Annahme der Fähigkeit des Propylens, direkt Wasser anlagern zu können unter Bildung von Dimethylkarbinol ist diese zuerst von Victor Meyer und Fr. Forster[1]) ausgesprochen. Diese Forscher prüften nämlich aufs neue die von Linnemann[2]) gemachte Beobachtung der Bildung von Dimethylkarbinol durch Erwärmen von normalem Propylaminnitrit und kamen dadurch zu dem Resultate, dass ausser Dimethylkarbinol auch primärer Propylalkohol gebildet, sowie reichliches Propylen entwickelt wird. Hiernach erklären sie den Vorgang so:

I. $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HNO_2 = CH_3CH_2CH_2OH + H_2O + N_2$ und

II. $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HNO_2 = CH_3CH:CH_2 + 2H_2O + N_2$.

Das durch den letzten Prozess gebildete Propylen wird zum Teil entwickelt, aber ein Teil desselben verbindet sich im Bildungsmoment mit Wasser zu Dimethylkarbinol, indem:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & + OH = & CHOH \\ \| & & | \\ CH_2 & H & CH_3. \end{array}$$

Hiermit ganz übereinstimmend fanden Victor Meyer, P. Barbieri und Fr. Forster[3]), dass normales Butylamin durch Behandlung mit salpetriger Säure sowohl primären als sekundären Butylalkohol sowie Butylen gab.

Linnemann[4]) hat später versucht, Meyers obenstehende Erklärung auf die Bildung des Dimethylkarbinols zu widerlegen, und hat deswegen wiederholte Versuche gemacht, diesen Alkohol aus Wasser und Propylen im Bildungsmomente zu bilden. Da ihm dieses nicht gelang, verwarf er ganz Meyers Erklärung der Verhältnisse. Das Propylen stellte er aus Propylenbromid und Zink dar, und die Versuche wurden bei 100° ausgeführt.

Auf diese letzten Versuche ist doch gewiss nicht so grosses Gewicht zu legen, dass man deswegen die Fähigkeit des Propylens, direkt mit Wasser Dimethylkarbinol bilden zu können, bezweifeln würde.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 535 (1876). [2]) Lieb. Ann. **161**, 43 (1872).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 130 und [4]) 1111 (1877).

Indessen konnte die Bildung der zwei Propylalkohole auch auf andere Weise erklärt werden, wenn man annehmen würde, dass durch direkte Oxydation des Propylens erst Propylenoxyd gebildet wurde, dass aber dieses sich sowohl zu Aceton als zu Propionaldehyd umsetzte, die dann wieder durch Hydrieren bei dem negativen Pole, beziehungsweise Dimethylkarbinol und primären Propylalkohol bildeten; also:

$$\begin{array}{llllll} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & CH_3 \\ | & & | & & | & | \\ 2\,CH & + O_2 = & 2\,CH & \Big\rangle O = & CO & + CH_2 \\ \| & & | & & | & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_3 & COH \end{array} \quad \text{und dann:}$$

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CO & + H_2 = & CHOH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array} ; \qquad \begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & = & CH_2 \\ | & & | \\ COH + H_2 & & CH_2OH. \end{array}$$

Wenn ich dennoch bei der Annahme der direkten Wasseranlagerung an der Bildung des Dimethylkarbinols festhalte, so habe ich hierzu besonders folgende Gründe:

1. Das durch die Elektrolyse von Kaliumtrimethylacetat gebildete Trimethylkarbinol muss durch direkte Wasseranlagerung an das Isobutylen gebildet worden sein[1]). Es kann nämlich nicht durch Verseifung eines Esters gebildet worden sein, da eben in diesem Fall keiner vorhanden ist, es sei denn, dass man annähme, dass die ganze Menge des gebildeten Esters vollständig verseift wäre. Diese letzte Annahme ist aber absolut unhaltbar, weil der Ester, von welchem hier die Rede sein könnte, Trimethylmethyltrimethylacetat, so schwer zu verseifen ist, dass dieses nicht einmal durch stundenlanges Kochen mit konzentrierter Kalilauge stattfindet. Ferner ist das einzige direkte Oxydationsprodukt des Isobutylens, aus welchem durch Hydrieren Trimethylkarbinol entstehen könnte, nämlich $\begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;\;C \\ \;\;\;| \quad \Big\rangle O \\ \;\;CH_2 \end{array}$ von der Beschaffenheit, dass es sich schon bei niedriger Temperatur mit Wasser unter Wärmeentwickelung und Bildung eines Glykols vereinigt, indem nämlich:

$$\begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;\;C \\ \;\;\;| \quad \Big\rangle O + H_2O = \\ \;\;CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;COH \\ \;\;\;| \\ \;\;CH_2OH. \end{array}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 313 (1900).

Diese Möglichkeit ist also auch ausgeschlossen, und folglich muss das Trimethylkarbinol so gebildet sein:

$$\begin{matrix} CH_3\,CH_3 & & & & CH_3\,CH_3 \\ \diagdown\diagup & & & & \diagdown\diagup \\ C & + & OH & = & COH \\ \| & & & & | \\ CH_2 & & H & & CH_3. \end{matrix}$$

2. Wenn es jetzt zufolge des Vorhergehenden als eine Thatsache angesehen werden mus, dass ein Olefin Wasser direkt anlagern und dadurch einen monovalenten Alkohol bilden kann, so ist es schon aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass auch andere, wenn nicht alle, unter ähnlichen Verhältnissen dasselbe im stande sind. Nun wird Propylen sowohl durch die Elektrolyse der Pyroweinsäure als auch durch die der Buttersäuren gebildet, und in allen Fällen wird dann wirklich auch Dimethylkarbinol gebildet. Indessen ist eben der Wesensunterschied im Verlaufe der Elektrolyse der Pyroweinsäure auf der einen Seite und der der Buttersäuren auf der anderen Seite, dass bei der ersten eine sehr kräftige Oxydation und Sauerstoffentwickelung stattfindet, während bei den letzten sozusagen keine Oxydation und Sauerstoffentwickelung zu merken ist. Findet aber bei der Elektrolyse der Buttersäuren keine nennenswerte Oxydation statt, so ist auch kein Grund vorhanden, zu glauben, dass der Alkohol durch Hydrieren des Oxydationsproduktes des Propylens gebildet sei. Und würde man ihn als solchen betrachten, käme man zumal zu dem Widerspruch, dass das Oxydationsprodukt des Propylens durch Hydrieren in einem Fall (Pyroweinsäure) sowohl primärer als sekundärer Propylalkohol, während es im anderen nur sekundärer Propylalkohol war.

Alles in allem sprechen diese Thatsachen dafür, dass die Olefine im stande sind, durch direkte Addition von Wasser monovalente Alkohole zu bilden. Hierdurch werden auf einfachste Weise die Bildung des Trimethylkarbinols durch die Elektrolyse der Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure sowie die Bildung des Dimethylkarbinols durch die Elektrolyse der Pyroweinsäure und der beiden Buttersäuren erklärt.

Ausser dieser Alkoholbildung geht indessen in Betreff der Säuren der Oxalsäurereihe auch eine direkte Oxydation der Olefine vor sich, und durch Hydrieren der dadurch entstandenen Aldehyde werden dann ferner primäre Alkohole gebildet.

Mit dem angeführten ganz übereinstimmend ist die Thatsache, dass auch durch die Elektrolyse der fetten Säuren Bildung von ein wenig Aldehyd nachzuweisen ist, z. B. bei der Isovaleriansäure. Da nun hier

der Ester Trimethylkarbinol enthält, wie auch der freie Alkohol Trimethylkarbinol ist, so kann der Aldehyd von diesen durch Oxydation nicht entstanden sein, aber sein Vorhandensein wird leicht erklärt, wenn man annimmt, dass er ein Oxydationsprodukt des Isobutylens sei, indem:

$$\begin{array}{ccc} CH_3\,CH_3 & & CH_3\,CH_3 \\ \diagdown\;\diagup & & \diagdown\;\diagup \\ C + O & = & CH \\ \| & & | \\ CH_2 & & COH. \end{array}$$

Andererseits zeigt sich die Aldehydreaktion nicht durch Elektrolyse mit sehr kleiner positiver Elektrode, während die Alkoholmenge nicht gleichzeitig abnimmt, woraus deutlich hervorgeht, dass die einzige Oxydation, von welcher hier die Rede gewesen ist, die Oxydation des Olefins zum Aldehyd ist, während die Bildung des Alkohols einem Hydrieren eines Oxydationsproduktes nicht zuzuschreiben ist, da in diesem Falle doch auch so viel Aldehyd vorhanden sein müsste, dass es bemerkt werden konnte.

Die Aldehydbildung könnte natürlich auch dadurch erklärt werden, dass man z. B. für die Pyroweinsäure annehme, dass das Propylen durch Wasseraufnahme sowohl primären als sekundären Propylalkohol bildete:

$$\begin{array}{lclclcl} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | & & | \\ CH + OH & = & CHOH & & CH \quad H & = & CH_2 \\ \| & & | & & \| & & | \\ CH_2 \quad H & & CH_3 & & CH_2 + OH & & CH_2OH, \end{array}$$

und dass demnächst der primäre Alkohol zum Teil zu Aldehyd oxydiert würde. Diese Annahme ist doch ganz unhaltbar; denn wenn sie richtig wäre, müsste man eben durch die Elektrolyse der Buttersäuren, wo die gebildete Propylenmenge durchgehends grösser ist, und wo die Oxydation verschwindend ist, zum grössten Teil den primären Alkohol finden, während das Verhältnis ist, dass sich gar kein primärer Alkohol findet, dagegen reichlich vom sekundären. Dass der primäre Alkohol sich dagegen da findet, wo die Oxydation am stärksten ist (bei der Pyroweinsäure), zeigt deutlich, dass er einem Hydrieren des Oxydationsproduktes seinen Ursprung verdankt.

---

In Betreff der Olefinbildung durch die Elektrolyse der fetten Säuren ist sie gewöhnlich als das Resultat eines sekundären Oxydationsprozesses aufgefasst worden, indem:

$$2\,C_nH_{2n+1}COO + O = 2\,C_nH_{2n} + H_2O + 2\,CO_2.$$

Hamonet[1]) hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung der Olefine ohne Annahme einer solchen Oxydation erklärt werden kann, nämlich durch folgende einfache Umsetzung:

$$2\,C_nH_{2n+1}COO = C_nH_{2n+1}COOH + C_nH_{2n} + CO_2.$$

Diese Erklärung von der Bildung der Olefine, die wohl kaum zu beweisen ist, ist indessen schon aus dem Grunde wahrscheinlicher als die frühere, dass man überhaupt so wenig von einer Oxydation bei den fetten Säuren merkt, und demnächst ist diese Umsetzung ebenso natürlich wie die folgenden gewöhnlich angenommenen zwei:

$$2\,C_nH_{2n+1}COO = C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2,$$
$$2\,C_nH_{2n+1}COO = C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + CO_2.$$

Was endlich diese letzte Umsetzung betrifft als Erklärung von der Bildung der Ester, so ist sie ganz natürlich, solange es sich in der That zeigt, dass die zwei Radikale $C_nH_{2n+1}$ im Ester identisch sind, so wie z. B. in $CH_3COOCH_3$, $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ u. s. w., wenn aber dieses nicht länger der Fall ist, wie z. B. bei den Elektrolysen der Buttersäure und der Isovaleriansäure, wo die Umsetzungen sein sollten:

$$2\,CH_3CH_2CH_2COO = CH_3CH_2CH_2COOCH(CH_3)_2 + CO_2 \text{ und:}$$
$$2\,(CH_3)_2CHCH_2COO = (CH_3)_2CHCH_2COOC(CH_3)_3 + CO_2,$$

so giebt eine solche Umsetzung keine Erklärung mehr, selbst wenn man hinzufügt, dass eine molekulare Umlagerung stattgefunden hat.

Meiner Meinung nach kann man nun auch hier die richtige Erklärung in der Fähigkeit der Olefine, direkte Additionsprodukte bilden zu können, finden.

Nehmen wir nämlich an, dass folgende Umsetzungen stattfinden ($Ac$ ist beziehungsweise $CH_3CH_2CH_2COO$ und $(CH_3)_2CHCH_2COO$):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Ac \\ \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHAc \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{und:}$$

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Ac \\ \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CAc \\ | \\ CH_3, \end{array}$$

so sehen wir hier die Verbindungen auf einfache Weise entstehen, deren Bildung sonst ohne befriedigende Erklärung ist.

[1]) Compt. rend. **123**, 252 (1896).

Die früher aufgestellten Gleichungen, die ein allgemeiner Ausdruck für den Verlauf der Elektrolyse der fetten Säuren sein sollten, müssen zufolge des Vorhergehenden einzelne Berichtigungen und Hinzufügungen erfahren und bekommen dann folgendes Aussehen, welches ich für das richtige ansehe:

I. $2C_nH_{2n+1}COOH = 2C_nH_{2n+1}COO + H_2$,

II. $2C_nH_{2n+1}COO + H_2O = 2C_nH_{2n+1}COOH + O$,

III. $2C_nH_{2n+1}COO = C_{2n}H_{4n+2} + 2CO_2$,

IV. $2C_nH_{2n+1}COO = C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + CO_2$,

V. $2C_nH_{2n+1}COO = C_nH_{2n+1} + COOH + C_nH_{2n} + 2CO_2$,

VI. $C_nH_{2n} + H_2O = C_nH_{2n+1}OH$ } sekundär

VII. $C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}COOH = C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1}$ } oder tertiär.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Lehranstalt, Herrn Professor S. M. Jórgensen, für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, womit er stets Stoffe und Apparate zu meiner Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

---

# Über die Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe.

Von

**Leonh. Braun.**

(Mit 1 Figur im Text.)

In den letzten Jahren sind ziemlich rasch nacheinander drei Arbeiten veröffentlicht worden, die die Beeinflussung der Absorptionskoëffizienten von Gasen in Lösungen verschieden dissociierter Stoffe zum Gegenstand ihrer Untersuchung haben. Es sind dies die Arbeiten von Steiner[1]), Gordon[2]) und Roth[3]). Frühere Untersuchungen, wie die von Raoult[4]), Setchenow[5]) und Timofejew,[6]) berücksichtigen entweder den Dissociationsunterschied der gelösten Stoffe überhaupt nicht, oder sie sind wegen der möglicherweise stattgefundenen chemischen Einwirkung der Gase auf die Lösungen nicht vollkommen einwandsfrei.

Aus den Resultaten von Steiner und Gordon konnte Herr Prof. Dr. Jahn[7]) empirisch eine Gesetzmässigkeit für die Lösungen der Elektrolyte ableiten. Sie besagt, dass für eine bestimmte Temperatur die Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten ($\alpha'$) einer Lösung gegen den des reinen Wassers ($\alpha$) proportional ist der Anzahl Grammmolekeln ($Gm$) gelösten Stoffes in der Volumeinheit, zur $^2/_3$ Potenz erhoben. Demnach ist:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}} = \text{konst.}$$

Diese empirische Gesetzmässigkeit, die, nebenbei bemerkt, theoretisch noch nicht abgeleitet werden konnte, hat nun Roth[3]) neuerdings in seiner Untersuchung: „Über die Absorption des Stickoxyduls in

[1]) Wied. Ann. **52**, 275 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **18**, 1 ff. (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **24**, 114—151 (1897).
[4]) Ann. chim. phys. (5) **1**, 262 (1874).
[5]) Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).
[6]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).
[7]) Diese Zeitschr. **18**, 8 (1895).

wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe", an den Elektrolyten Phosphorsäure und Chlornatrium vollauf bestätigen können. Sein Hauptaugenmerk war jedoch auf die Prüfung einer Gesetzmässigkeit gerichtet, die er, nach einer von Prof. Jahn mitgeteilten Überlegung, theoretisch aus dem Planckschen Gleichgewichtssatz hatte ableiten können, und die für alle Stoffe, unbeachtet ihrer Natur gültig sein sollte.

Sie lautet:
$$\frac{C_1}{C_2} = 1,$$
wenn mit $C_1$ die molekulare Konzentration des Gases in rein wässeriger Lösung und mit $C_2$ solche in der Lösung einer indifferenten Substanz bezeichnet wird, Gleichheit der Temperatur und des Partialdruckes vorausgesetzt. Oder in Worten: die molekulare Konzentration eines Gases in rein wässeriger Lösung soll dieselbe sein, wie in der Lösung eines Stoffes, unbeachtet dessen Natur.

Dabei gelten als stillschweigende Voraussetzungen die Bedingungen, dass 1. das Gas weder auf das Lösungsmittel, noch auf den gelösten Körper chemisch einwirke.

2. die Lösungen so verdünnte seien, dass die Planckschen Formeln auf sie angewendet werden können.

Was die theoretische Ableitung dieser Beziehung aus dem Planckschen Gleichgewichtssatz betrifft, so glaube ich, auf die Abhandlung von Roth[1]) hinweisen zu dürfen.

Über die Natur des gelösten Körpers werden, wie gesagt, keine Voraussetzungen gemacht, mithin müssten sowohl die Elektrolyte wie die Nichtelektrolyte diesem Gesetz genügen. Roth findet nun aber, dass nur die Nichtelektrolyte — in seinem Fall Harnstoff und Glycerin — dieses Gesetz streng befolgen, während die Elektrolyte den Absorptionskoëffizienten stark herabdrücken.

So erhält er z. B. bei dem Elektrolyten Phosphorsäure für $\frac{C_1}{C_2}$ folgende Mittelwerte:

| $\%\ H_3PO_4$ | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|---|---|
| 3·4% | 1·060 |
| 5 | 1·075 |
| 9 | 1·100 |
| 10 | 1·13 |
| 13 | 1·165 |

Noch schlechter als die Phosphorsäure schliesst sich bei ihm das Natriumchlorid an die Theorie an. Hier untersucht er recht verdünnte

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 115—116 (1897).

Lösungen — ca. 0·117-norm. —, aber selbst bei diesen war $\frac{C_1}{C_2}$ weit grösser als 1, im Mittel 1·074; und bei noch stärkeren Konzentrationen, ca. 6%, stieg der Wert auf etwa 1·33. Selbst die Einführung der Dissociationskoëffizienten $i$ in die Berechnung der Werte von $\frac{C_1}{C_2}$ bot keinen Vorteil. Die Zahlen wurden allerdings hierdurch etwas kleiner, die Differenzen gegen die Theorie aber überschritten die Fehlergrenze doch noch weit.

Roths Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass nach seinen Beobachtungen die Elektrolyte die empirische Gesetzmässigkeit $\frac{\alpha - \alpha'}{G\, m^{2/3}} =$ konst. mit ausreichender Strenge befolgen; während dem theoretischen Ausdruck $\frac{C_1}{C_2} = 1$, der doch für alle Stoffe gültig sein sollte, nur die Nichtelektrolyte genügen.

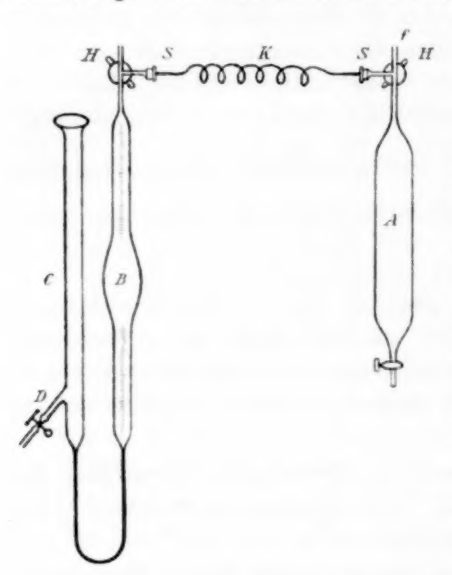
In Anbetracht dessen, dass das von Roth bearbeitete Material doch nicht umfangreich genug war, um diese Frage als abgeschlossen betrachten zu können, war es wünschenswert, die Rothsche Beobachtung an anderen Gasen und an anderen Lösungen experimentell zu prüfen.

Die Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Jahn, diese hieran anschliessende Untersuchung durchzuführen, habe ich deshalb mit grosser Freude befolgt.

Eine weitere Veranlassung zur Wiederholung dieser Versuche in veränderter Gestalt lag in dem Umstand, dass Roth zur Verbindung der Gasbürette mit dem Absorptionsgefäss einen dickwandigen Kautschukschlauch verwendet hatte, der stets eine erhebliche Menge Gas absorbierte oder diffundieren liess. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu eliminieren, war Roth gezwungen, seinen Versuchen eine stets gleichlange Zeitdauer zu geben, was bei Absorptionsbestimmungen nicht immer in der Hand des Experimentierenden liegt. Um diesem Übelstande zu begegnen, benutzte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Jahn an Stelle des Kautschukschlauches eine dünne Silberkapillare, die sich bei den Versuchen auf das vortrefflichste bewährte. Der anfangs gehegte Zweifel über die Ausdauer dieser Kapillare beim heftigen Schütteln des Absorptionsgefässes hat sich gleich bei den ersten Versuchen als unbegründet erwiesen. Die Nachgiebigkeit der Kapillare war gross genug, um die Flüssigkeit im Absorptionsgefäss nach 3—4 maligem Schütteln in einen schaumigen Gischt zu verwandeln. Die Dimensionen der Kapillare waren ungefähr folgende:

circa 45 cm lang
„ 1,5 mm lichte Weite,
„ 0,5 „ Wandstärke.

Ausserdem war sie in der Mitte auf einer Strecke von ungefähr 15 cm schraubenförmig gewunden, um ihr noch mehr Elastizität zu verleihen. Die richtige Wahl der Dimensionen der Kapillare und ihre gewundene Form haben wohl am meisten dazu beigetragen, ihre Bruchsicherheit zu erhöhen. Es ist mir während der circa 100 angestellten Versuche nur ein einziges Mal ein Bruch der Kapillare zugestossen, und dieser war ausserdem, wie später erkannt wurde, durch einen anhaftenden Quecksilbertropfen beschleunigt worden. Ein schützender Firnisüberzug verhütete in der Folge derartige Zufälle.




Über den zu den Versuchen verwendeten Absorptionsapparat und seine Handhabung ist wenig zu sagen. Er stimmt mit den von Timofejew[1]), Gordon[2]) und Roth[3]) zu diesem Zweck benutzten und beschriebenen Apparaten durchaus überein, so dass ich auf die Arbeiten dieser Autoren verweisen kann. Ausserdem spricht die beigegebene schematische Zeichnung des Apparates für sich selbst.

*A* ist das Absorptionsgefäss, das beim Versuch in ein geräumiges Wasserbad von konstanter Temperatur eingesetzt wird.
*B* ist die in Millimeter geteilte Gasbürette.
*C* ein Druckrohr zur Ausgleichung von Druckunterschieden zwischen dem der Gasbürette und dem äusseren Luftdruck.
*K* die Silberkapillare.
*H* und *H* Dreiweghähne.
*S* Glasschliffe und metallene Verschraubung zur Verbindung der Kapillare mit den Gefässen.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).
[2]) Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **24**, 117—119 (1897).

Eine kleine Abänderung war allerdings an der Gasbürette vorgenommen worden. Um diese bei einem möglichst kleinen Durchmesser nicht übermässig lang zu gestalten, war sie ungefähr in der Mitte — also an einer Stelle, wo keine Ablesungen stattfanden — bauchig erweitert worden, doch so, dass die beiden stark verschiedenen Lumina sanft ineinander überliefen.

Die Gefässe, deren Volumen genau bekannt sein musste, waren des öfteren kalibriert worden, die Gasbürette durch Wägen der von Teilstrich zu Teilstrich ausfliessenden Quecksilbermenge, das Absorptionsgefäss durch Auswägen mit Wasser. Die Bürette ergab sich als ziemlich gleichmässig cylindrisch; abgesehen von der bauchigen Erweiterung, die, von dem letzten Teilstrich der oberen Teilung bis zum ersten Teilstrich der unteren Teilung gerechnet, genau 80 ccm fasste. Das Volumen von einem Zentimeterteilstrich zum anderen schwankte zwischen 1·838 und 1·787 ccm. Das Mittel aus sämtlichen Teilstrichen betrug 1·814 ccm, woraus sich ein mittlerer Durchmesser von 1·52 cm für die Bürette berechnet. Das Gesamtvolumen der Bürette betrug ca. 130 ccm, das des Absorptionsgefässes genau 354·582 ccm.

Die Ablesungen des Quecksilberstandes in der Bürette erfolgten durch ein mit Fadenkreuz versehenes Stativfernrohr, das jegliche Bewegung zuliess; auch die Niveauunterschiede zwischen dem Quecksilberstand der Bürette und dem des Druckrohrs wurden vermittelst des Fernrohrs erkannt und ausgeglichen.

Zur Bestimmung der Temperatur dienten zwei mit einem Normalinstrument verglichene Thermometer von Zehntel-, resp. Fünftelgradteilung. Ein in unmittelbarer Nähe montiertes Barometer war seinem System nach ein Heberbarometer.

---

Da die Gültigkeit der anfangs erwähnten Gesetzmässigkeit:

$$\frac{C_1}{C_2} = 1$$

die Voraussetzung in sich schliesst, dass das Gas auf Lösungsmittel und gelöste Körper keinerlei chemische Einwirkung habe, so war die Wahl unter den dieser Bedingung genügenden Gasen eine beschränkte. Es wurde Stickstoff und Wasserstoff gewählt, die wohl der geforderten Bedingung entsprechen dürften.

Zur Darstellung des Stickstoffs hatte sich eine von Tichborne[1]) angegebene Methode sehr bewährt. Gleiche Gewichtsteile von Natrium-

[1]) Chem. News 59, 171—173.

nitrit und chlorfreiem Ammoniumsulfat werden in der fünffachen Menge kalten Wassers gelöst und dem Ganzen etwa $^1/_3$ Glycerin zugesetzt, um die Gasentwickelung regelmässiger zu gestalten. Mit dieser Lösung wurde eine im Woodschen Metallbad aufrecht stehende Retorte beschickt und die Metalllegierung bis zum Schmelzen erhitzt. Die Gasentwickelung, die wohl nach der Formel:

$$2\,NaNO_2 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,NH_4.NO_2$$
$$2\,NH_4.NO_2 = 4\,H_2O + 4\,N$$

verläuft, begann schon merklich bei Zimmertemperatur, lieferte aber erst bei ca. 70° einen konstanten Gasstrom. Das Gas wurde zur Oxydierung der etwa entstehenden niederen Stickstoffoxyde mit Chromsäure gewaschen, durchströmte darauf einen Natronkalkturm und schliesslich eine Waschflasche mit destilliertem Wasser.

Zur Darstellung des Wasserstoffs in grösseren Mengen, wie sie bei dieser Untersuchung gebraucht wurden, war schliesslich nach manchen Versuchen die Entwickelung aus Zink und Schwefelsäure noch am zuverlässigsten befunden worden. Das Gas wurde zuerst mit Silbernitratlösung und dann mit Kalilauge gewaschen. Ein Trocknen der Gase war absichtlich in beiden Fällen nicht vorgesehen worden, um sich von dem eventuell entstehenden Fehler frei zu machen, dass das Gas das eine Mal besser getrocknet gewesen wäre, als das andere Mal; vielmehr waren die Innenwandungen der Gasbürette absichtlich mit einigen Tropfen destillierten Wassers benetzt worden, damit sich das Gas bei der jeweiligen Zimmertemperatur mit Wasserdampf sättigen konnte.

Die Versuchsmethode selbst war ganz genau die gleiche, wie bei Gordon und bei Roth, so dass ich hier wiederum auf diese Arbeiten verweisen kann. Die Absorptionsversuche für ein und dieselbe Lösung wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen ausgeführt, die, wie bei Roth, annähernd 25°, 20°, 15°, 10° und 5° betrugen. Zu diesem Zwecke befand sich das Absorptionsgefäss in einem geräumigen Bade, das durch Zugabe von warmem oder kaltem Wasser auf diese fünf Temperaturen nach und nach gebracht wurde.

Es lag in der Löslichkeit der Gase begründet, dass die Versuche stets mit der höchsten Badtemperatur — also 25° — beginnen mussten. Bekanntermassen stellt sich das Gleichgewicht einer bei bestimmter Temperatur gesättigten Gaslösung für eine nächst höhere nur sehr schwierig und nach langem Schütteln ein. Ich achtete deshalb zu Beginn des Versuches mit grosser Strenge darauf, dass die anfangs kältere Lösung auch thatsächlich die erste Badtemperatur von 25° angenommen hatte, bevor mit dem Schütteln begonnen wurde. Das Schütteln des

Absorptionsgefässes währte, abgesehen von kurzen Unterbrechungen, durchschnittlich $^1/_2$ Stunde. Der herannahende Endpunkt der Absorption wurde daran erkannt, dass die in der Kapillare unterhalb des Dreiweghahnes anhaftenden Tropfen beim Öffnen des Dreiweghahnes nicht mehr in den Raum des Absorptionsgefässes hineingezogen wurden. Dann wurde wieder geschüttelt, und zwar so lange, bis keine Änderung des Quecksilberstandes in der Bürette zu beobachten war. Hierauf las ich die Luft- und Badtemperatur ab, bestimmte mittels des Fernrohrs den Quecksilberstand in der Bürette und den Luftdruck am Barometer. Nach dieser Methode wurde bei allen fünf Temperaturen gearbeitet.

Bei der Auswahl der Stoffe, deren Einfluss auf den Absorptionskoëffizienten beider vorbesprochener Gase in wässeriger Lösung untersucht werden sollte, handelte es sich hauptsächlich darum, die extremsten Fälle — ausgesprochene Nichtelektrolyte und gute Elektrolyte — zur Untersuchung heranzuziehen. Als nicht zu unterschätzender Faktor kam noch eine möglichst einfache und doch sichere quantitative Bestimmungsmethode dieser Stoffe in Betracht.

Als Nichtelektrolyte waren Harnstoff und Propionsäure, als Elektrolyte Chlornatrium und Chlorbaryum gewählt worden.

Die Lösungen wurden vor der Absorption unter starker Druckverminderung ausgekocht, um sie von Luft zu befreien. Das Auskochen der Lösungen änderte begreiflicherweise ihre Konzentration; es musste somit jede Lösung einer quantitativen Analyse unterworfen werden.

Harnstoff wurde indirekt, in Form seines Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt, indem die eingedampfte Lösung mit konz. $H_2SO_4$ zersetzt und das Ammoniak vermittelst Kalilauge in überschüssige $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure überdestilliert und diese mit Natronlauge zurücktitriert wurde.

Die Propionsäure liess sich sehr gut acidimetrisch, Chlornatrium und Chlorbaryum nach der Volhardschen Methode titrieren.

Die Dichte der Lösungen, die zur Berechnung der absorbierenden Flüssigkeitsmenge erforderlich war, bestimmte ich mit einem Sprengelschen Pyknometer von ca. 15 ccm Fassungsraum, und zwar für die fünf jeweiligen Badtemperaturen und ausserdem für die Temperatur, bei welcher das Absorptionsgefäss mit Lösung gefüllt worden war. Für die Dichte des Wassers kamen die Zahlen der Rosettischen Tabelle in Anwendung.

---

Was die Berechnung der Absorptionskoëffizienten anbetrifft, so sei Folgendes bemerkt.

Die von Bunsen für den Absorptionskoëffizienten gegebene Definition besagt bekanntlich, dass er dasjenige auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumen bedeute, welches bei demselben Druck von 1 ccm Flüssigkeit aufgenommen wird.

Hatte ich nun bei einem meiner Versuche folgende Daten bestimmt:

1. das Gasvolumen $V_0$ (bei 0°) vor der Absorption,
2. das Gasvolumen $V_0'$ (bei 0°) nach der Absorption,
3. die absorbierende Flüssigkeitsmenge $f$,

so ist das Volumen des absorbierten Gases, auf 760 mm Druck reduziert:

$$= V_0 \cdot \frac{P}{760} - V_0' \cdot \frac{P'}{760},$$

wobei $P$ den um die Spannkraft des Wasserdampfes verminderten Barometerstand vor der Absorption und $P'$ dieselbe Grösse nach der Absorption bedeutet.

Da nun die Absorption bei dem Drucke $P'$ stattfand, so erweitert sich der Ausdruck für das bei Normalverhältnissen absorbierte Gasvolumen auf:

$$\left[V_0 \cdot \frac{P}{760} - V_0' \cdot \frac{P'}{760}\right] \frac{760}{P'}$$

oder:

$$V_0 \frac{P}{P'} - V_0',$$

und der Absorptionskoëffizient $\alpha$ erhält gemäss der Bunsenschen Definition die Form:

$$\alpha = \left(V_0 \frac{P}{P'} - V_0'\right) \frac{1}{f}.$$

Hierbei ist in Erwägung zu ziehen, dass sich $V_0'$ aus zwei Grössen zusammensetzt, aus dem Gasvolumen in der Bürette bei Zimmertemperatur und aus einem solchen im Absorptionsgefäss bei Badtemperatur. Beide Gasvolumina haben also nicht die gleiche Temperatur und stehen demnach auch unter verschiedenem Druck. Eine theoretisch vollkommen einwandsfreie Bestimmung des Druckes, unter dem sich das Gas nach der Absorption befindet, ist bei der angewendeten Versuchsanordnung mit Schwierigkeiten verbunden; man wird aber ohne allzugrossen Fehler annehmen können, dass das Gas nach der Absorption unter einem mittleren Druck $P'$ stand, welcher gleich ist dem Barometerstand $B_0$, vermindert um das Mittel aus den beiden Tensionen des Wasserdampfes bei Zimmer- und Badtemperatur.

Demnach ist:

$$P' = B_0 - \frac{e_1 + e_2}{2}.$$

Für $e_2$ ist noch bei Lösungen eine der Dampfdruckverminderung entsprechende Korrektion anzubringen. Sie lautet:

$$e_2 = e \frac{M}{M + 18 \frac{pi}{100 - pi}},$$

wenn mit $M$ das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und mit $p$ der Prozentgehalt der Lösung bezeichnet wird; $i$ ist der durch Gefrierpunktserniedrigung gefundene Dissociationsfaktor.

Die absorbierende Flüssigkeitsmenge $f$ ist gleich dem Inhalt des Absorptionsgefässes bei Zimmertemperatur, vermindert um das Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeit bei gleicher Temperatur, das Ganze berechnet für Badtemperatur.

Sei $a$ das Gewicht der ausgeflossenen Flüssigkeit und $d_z$ ihre Dichte bei Zimmertemperatur, $d_b$ bei Badtemperatur und $J$ der Inhalt des Absorptionsgefässes, so ist:

$$f = \left(J - \frac{a}{d_z}\right) \frac{d_z}{d_b}.$$

Für die Berechnung der Werte $C_1$ und $C_2$ geben die ermittelten Absorptionskoëffizienten die Grundlage ab. Die molekulare Konzentration einer wässerigen Gaslösung ist gleich dem Verhältnis der Anzahl von in 1 ccm Flüssigkeit gelösten Gasmolekeln zu der Gesamtzahl der hierin befindlichen Molekeln. Demnach ist:

$$C_1 = \frac{\frac{\alpha\sigma}{M}}{\frac{s}{18} + \frac{\alpha\sigma}{M}},$$

wenn $\alpha$ der Absorptionskoëffizient, $\sigma$ das spezifische Gewicht des Gases, $M$ sein Molekulargewicht und $s$ die Dichte des Wassers ist.

Die Anzahl der gelösten Gasmolekeln, $\frac{\alpha\sigma}{M}$, ist im Vergleich zu der Anzahl der Wassermolekeln sehr gering, so dass der Wert von $C_1$ durch Vernachlässigung ersterer im Nenner kaum geändert wird. Der Ausdruck vereinfacht sich dadurch zu:

$$C_1 = \frac{\alpha . \sigma . 18}{M . s}.$$

In derselben Weise ergiebt sich die molekulare Konzentration des Gases in gemischter Lösung. Sie erhält den Wert:

$$C_2 = \frac{\frac{\alpha'\sigma}{M}}{\left(\frac{100-p}{18.100}+\frac{p}{m.100}\right)s'},$$

wenn mit $\alpha'$ der Absorptionskoëffizient des Gases in gemischter Lösung, mit $p$ der Prozentgehalt der Lösung von dem spezifischen Gewicht $s'$, mit $m$ das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezeichnet wird.

Da nun der Theorie zufolge der Quotient aus beiden Konzentrationen gleich 1 sein soll, so ist:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{\alpha\sigma.18}{M.s}}{\frac{\frac{\alpha'\sigma}{M}}{\left(\frac{100-p}{18.100}+\frac{p}{m.100}\right)s'}} = 1$$

$$= \frac{\alpha s'}{\alpha' s}\cdot\frac{100-p\left(1-\frac{18}{m}\right)}{100} = 1.$$

Ferner ist der zweite Quotient von der Temperatur unabhängig und erscheint daher für eine Lösung von bestimmter Konzentration als Konstante innerhalb der Versuchsreihe.

Die endgültige Gleichung lautet demnach:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\alpha s'}{\alpha' s}\cdot k = 1.$$

---

Es folgen nun zunächst die Resultate eines jeden Gases für sich, um dann später an anderer Stelle miteinander verglichen zu werden.

### a. Stickstoff.

Die Absorptionskoëffizienten des Stickstoffs für reines Wasser geben aus vier Versuchen folgende Mittelwerte:

| | |
|---|---|
| Für 25° | $\alpha$ = 0·01432 |
| 20 | = 0·01621 |
| 15 | = 0·01789 |
| 10 | = 0·02003 |
| 5 | = 0·02173 |

Im Vergleich zu den von **Bunsen** hierfür erhaltenen Zahlen weichen sie ziemlich ab. Diese Differenz erklärt sich aus den verschiedenartigen Fehlern, mit denen beide Methoden behaftet sein können.

Für den Harnstoff geht aus Tabelle 1 die Gesetzmässigkeit, $\frac{C_1}{C_2} = 1$, mit ziemlicher Sicherheit hervor. Dabei ist ein Ansteigen des Wertes mit sinkender Temperatur durchweg zu konstatieren, eine Erscheinung, die auch Roth bei seiner Untersuchung beobachtete, für die aber eine Erklärung bis jetzt noch aussteht.

Eine strenge Gültigkeit scheint in den höherprozentigen Lösungen und namentlich in den tieferen Temperaturen nicht mehr zu bestehen. da $\frac{C_1}{C_2}$ hierbei den idealen Wert von 1 um mehr als 10% übersteigt. Offenbar sind die Lösungen schon zu konzentriert, um auf sie die Planckschen Gleichungen noch anwenden zu können.

Die Propionsäure zeigt eine viel bessere Übereinstimmung mit der Theorie als der Harnstoff. Während bei letzterem eine $1^1/_2$-norm. Lösung dem Gesetz augenscheinlich nicht mehr streng gehorcht, ist dies bei einer Propionsäure gleicher Normalität noch vollauf der Fall.

Die Prüfung, ob die für die Elektrolyte empirisch abgeleitete Gesetzmässigkeit, $\frac{\alpha - \alpha'}{G m^{2/3}}$, auch für die Nichtelektrolyte gelte, hatte nicht nur kein Interesse, sondern erwies sich auch als aussichtslos bei der Überlegung, dass die so geringe Differenz der Absorptionskoëffizienten in Wasser und in Lösung sehr nahe an der Fehlergrenze liegt, wodurch die Ableitung eines Gesetzes überhaupt in Frage gestellt wird.

Dagegen war es von besonderer Wichtigkeit, beide Gesetzmässigkeiten an den nun folgenden Elektrolyten $NaCl$ und $BaCl_2$ zu prüfen. Dass sich hier $\frac{\alpha - \alpha'}{G m^{2/3}}$ als eine Konstante erweisen werde, erschien nach den vorangegangenen Versuchen von Gordon und von Roth nicht mehr zweifelhaft. Tabelle 3 und 4 geben hierüber Aufschluss.

In Anbetracht der Kleinheit der Absorptionskoëffizienten ist die Konstanz der Werte wohl eine zufriedenstellende zu nennen.

Dagegen geht aus Tab. 3a und 4a zur Genüge hervor, dass die Theorie $\frac{C_1}{C_2} = 1$ für die Elektrolyte thatsächlich nicht gilt; die Werte sind durchweg grösser als 1, für eine zweifach normale $NaCl$-Lösung sogar 2·4. Offenbar nehmen die Werte für $\frac{C_1}{C_2}$ mit der Konzentration ab, wie dies auch aus den Tabellen ersichtlich ist, und erlangen wohl erst in ganz verdünnten Lösungen den idealen Wert 1. Für die Salze $NaCl$ und $BaCl_2$ würde dies bei einer etwa $^1/_{10}$-norm. Lösung der Fall sein.

Tabelle 1.

Stickstoff in Harnstofflösung. $CO(NH_2)_2$, $M = 60{\cdot}12$.

| | Gehalt = | 15·650 % | 14·365 % | 11·900 % | 11·664 % | 10·240 % | 9·418 % | 6·897 % | 6·409 % | 5·194 % | 5·145 % | 2·460 % | 2·287 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01300 | 0·01334 | 0·01296 | 0·01315 | 0·01316 | 0·01328 | 0·01369 | 0·01373 | 0·01376 | 0·01350 | 0·01396 | 0·01390 |
| 20° | | 0·01396 | 0·01406 | 0·01385 | 0·01395 | 0·01465 | 0·01455 | 0·01510 | 0·01507 | 0·01523 | 0·01509 | 0·01576 | 0·01552 |
| 15° | | 0·01503 | 0·01514 | 0·01486 | 0·01504 | 0·01601 | 0·01580 | 0·01649 | 0·01666 | 0·01678 | 0·01651 | 0·01715 | 0·01708 |
| 10° | | 0·01621 | 0·01657 | 0·01671 | 0·01633 | 0·01732 | 0·01758 | 0·01827 | 0·01832 | 0·01890 | 0·01819 | 0·01889 | 0·01708 |
| 5° | | 0·01749 | 0·01836 | 0·01793 | 0·01782 | 0·01835 | 0·01897 | 0·01979 | 0·01987 | 0·01982 | 0·01969 | 0·02003 | 0·01992 |
| | $k =$ | 0·89036 | 0·89936 | 0·91663 | 0·91828 | 0·92826 | 0·93402 | 0·95168 | 0·95510 | 0·96361 | 0·96395 | 0·98277 | 0·98397 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 1·022 | 1·003 | 1·045 | 1·039 | 1·038 | 1·032 | 1·014 | 1·013 | 1·017 | 1·013 | 1·015 | 1·020 |
| 20° | | 1·078 | 1·078 | 1·108 | 1·101 | 1·056 | 1·067 | 1·041 | 1·045 | 1·040 | 1·059 | 1·018 | 1·034 |
| 15° | | 1·106 | 1·105 | 1·140 | 1·128 | 1·067 | 1·085 | 1·052 | 1·068 | 1·042 | 1·059 | 1·032 | 1·037 |
| 10° | | 1·149 | 1·131 | 1·136 | 1·164 | 1·105 | 1·093 | 1·064 | 1·064 | 1·037 | 1·077 | 1·049 | 1·078 |
| 5° | | 1·157 | 1·109 | 1·149 | 1·158 | 1·132 | 1·099 | 1·066 | 1·064 | 1·072 | 1·080 | 1·071 | 1·080 |

Tabelle 2.

Stickstoff in Propionsäurelösung. $C_2H_5COOH$, $M = 74{\cdot}06$.

| | Gehalt = | 11·220 % | 11·023 % | 9·537 % | 9·155 % | 6·066 % | 5·891 % | 4·081 % | 3·816 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01301 | 0·01295 | 0·01336 | 0·01329 | 0·01335 | 0·01338 | 0·01365 | 0·01371 |
| 20° | | 0·01463 | 0·01447 | 0·01471 | 0·01469 | 0·01476 | 0·01480 | 0·01541 | 0·01547 |
| 15° | | 0·01593 | 0·01585 | 0·01634 | 0·01630 | 0·01637 | 0·01648 | 0·01688 | 0·01674 |
| 10° | | 0·01779 | 0·01800 | 0·01823 | 0·01845 | 0·01855 | 0·01872 | 0·01919 | 0·01915 |
| 5° | | 0·01951 | 0·01977 | 0·02040 | 0·02026 | 0·02077 | 0·02089 | 0·02095 | 0·02087 |
| | $k =$ | 0·91507 | 0·91656 | 0·92781 | 0·93070 | 0·95408 | 0·95541 | 0·96911 | 0·97112 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 1·017 | 1·023 | 1·003 | 1·011 | 1·029 | 1·028 | 1·020 | 1·018 |
| 20° | | 1·024 | 1·037 | 1·031 | 1·036 | 1·062 | 1·052 | 1·023 | 1·021 |
| 15° | | 1·039 | 1·046 | 1·025 | 1·031 | 1·049 | 1·043 | 1·031 | 1·042 |
| 10° | | 1·042 | 1·032 | 1·030 | 1·020 | 1·037 | 1·029 | 1·016 | 1·020 |
| 5° | | 1·032 | 1·020 | 0·998 | 1·008 | 1·005 | 1·001 | 1·010 | 1·015 |

Tabelle 3.

Stickstoff in Chlornatriumlösung. $NaCl$, $M = 58{\cdot}51$.

### Tabelle 3.
### Stickstoff in Chlornatriumlösung. $NaCl$, $M = 58·51$.

| | Gehalt = | 11·732 % | 10·945 % | 8·135 % | 8·033 % | 6·595 % | 6·400 % | 4·196 % | 3·880 % | 2·120 % | 2·100 % | 0·686 % | 0·671 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·00470 | 0·00565 | 0·00749 | 0·00729 | 0·00802 | 0·00826 | 0·00990 | 0·01005 | 0·01131 | 0·01133 | 0·01295 | 0·01304 |
| 20° | | 0·00657 | 0·00703 | 0·00872 | 0·00871 | 0·00972 | 0·00975 | 0·01151 | 0·01168 | 0·01311 | 0·01314 | 0·01477 | 0·01484 |
| 15° | | 0·00810 | 0·00824 | 0·01014 | 0·00995 | 0·01120 | 0·01134 | 0·01294 | 0·01316 | 0·01469 | 0·01467 | 0·01640 | 0·01642 |
| 10° | | 0·00930 | 0·00912 | 0·01131 | 0·01121 | 0·01252 | 0·01259 | 0·01451 | 0·01475 | 0·01638 | 0·01656 | 0·01833 | 0·01845 |
| 5° | | 0·01016 | 0·01052 | 0·01266 | 0·01248 | 0·01380 | 0·01375 | 0·01579 | 0·01615 | 0·01795 | 0·01805 | 0·01994 | 0·02000 |
| | $Gm =$ | 2·0051 | 1·8706 | 1·3904 | 1·3729 | 1·1271 | 1·0938 | 0·7171 | 0·6631 | 0·3623 | 0·3589 | 0·1172 | 0·1147 |
| 25° | $\frac{\alpha-\alpha'}{Gm^{2/3}} =$ | 0·00605 | 0·00571 | 0·00548 | 0·00569 | 0·00582 | 0·00571 | 0·00552 | 0·00562 | 0·00592 | 0·00573 | 0·00538 | 0·00542 |
| 20° | | 0·00606 | 0·00605 | 0·00601 | 0·00607 | 0·00600 | 0·00609 | 0·00587 | 0·00596 | 0·00610 | 0·00608 | 0·00590 | 0·00582 |
| 15° | | 0·00616 | 0·00636 | 0·00622 | 0·00643 | 0·00618 | 0·00617 | 0·00618 | 0·006[illegible]2 | 0·00629 | 0·00637 | 0·00612 | 0·00628 |
| 10° | | 0·00685 | 0·00718 | 0·00700 | 0·00714 | 0·00693 | 0·00701 | 0·00689 | 0·00694 | 0·00718 | 0·00692 | 0·00701 | 0·00668 |
| 5° | | 0·00727 | 0·00740 | 0·00727 | 0·00748 | 0·00731 | 0·00751 | 0·00740 | 0·00733 | 0·00741 | 0·00728 | 0·09733 | 0·00729 |

### Tabelle 4.
### Stickstoff in Chlorbaryumlösung. $BaCl_2$, $M = 207·64$.

| | Gehalt = | 13·830 % | 11·927 % | 6·903 % | 6·738 % | 3·870 % | 3·325 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·00783 | 0·00855 | 0·01044 | 0·01036 | 0·01137 | 0·01190 |
| 20° | | 0·00923 | 0·00976 | 0·01184 | 0·01182 | 0·01323 | 0·01346 |
| 15° | | 0·01036 | 0·01139 | 0·01317 | 0·01340 | 0·01480 | 0·01502 |
| 10° | | 0·01166 | 0·01249 | 0·01474 | 0·01494 | 0·01660 | 0·01681 |
| 5° | | 0·01270 | 0·01368 | 0·01598 | 0·01628 | 0·01802 | 0·01826 |
| | $Gm =$ | 0·6661 | 0·5744 | 0·3325 | 0·3245 | 0·1864 | 0·1601 |
| 25° | $\frac{\alpha-\alpha'}{Gm^{2/3}} =$ | 0·00851 | 0·00835 | 0·00809 | 0·00838 | 0·00843 | 0·00820 |
| 20° | | 0·00917 | 0·00933 | 0·00910 | 0·00929 | 0·00914 | 0·00932 |
| 15° | | 0·00988 | 0·00941 | 0·00983 | 0·00951 | 0·00946 | 0·00975 |
| 10° | | 0·01097 | 0·01091 | 0·01102 | 0·01078 | 0·01050 | 0·01091 |
| 5° | | 0·01183 | 0·01162 | 0·01196 | 0·01151 | 0·01133 | 0·01172 |

Tabelle 3a.

*NaCl*

| | | 11·732 % | 4·196 % | 0·686 % |
|---|---|---|---|---|
| | Gehalt = | 11·732 % | 4·196 % | 0·686 % |
| 25° | $\alpha' =$ | 0·00470 | 0·00990 | 0·01295 |
| 20 | | 657 | 1151 | 1477 |
| 15 | | 810 | 1294 | 1640 |
| 10 | | 930 | 1451 | 1833 |
| 5 | | 1016 | 1579 | 1994 |
| | $k =$ | 0·91877 | 0·97095 | 0·99525 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 3·035 | 1·445 | 1·106 |
| 20 | | 2·456 | 1·406 | 1·096 |
| 15 | | 2·221 | 1·394 | 1·100 |
| 10 | | 2·139 | 1·373 | 1·086 |
| 5 | | 2·129 | 1·378 | 1·090 |

Tabelle 4a.

*$BaCl_2$*

| | Gehalt = | 13·830 % | 6·903 % | 3·325 % |
|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·00783 | 0·01044 | 0·01190 |
| 20 | | 923 | 1184 | 1346 |
| 15 | | 1036 | 1317 | 1502 |
| 10 | | 1166 | 1474 | 1681 |
| 5 | | 1270 | 1598 | 1826 |
| | $k =$ | 0·87369 | 0·93695 | 0·96963 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 1·813 | 1·370 | 1·202 |
| 20 | | 1·742 | 1·367 | 1·204 |
| 15 | | 1·715 | 1·357 | 1·191 |
| 10 | | 1·706 | 1·359 | 1·192 |
| 5 | | 1·700 | 1·360 | 1·190 |

## b. Wasserstoff.

Von besonderem Interesse war es, dieselben Versuche an den nämlichen Stofflösungen, jedoch mit einem anderen Gase durchzuführen. Das hierfür gewählte zweite Gas war, wie bereits gesagt, der Wasserstoff. Seine für reines Wasser erhaltenen Mittelwerte des Absorptionskoëffizienten $\alpha$ sind bei fünf verschiedenen Temperaturen folgende.

| | |
|---|---|
| Für 25° | $\alpha$ = 0·01750 |
| 20 | = 0·01905 |
| 15 | = 0·02059 |
| 10 | = 0·02213 |
| 5 | = 0·02366 |

Da bei den Nichtelektrolyten eine Änderung des Wertes von $\frac{C_1}{C_2}$ durch ein zweites Gas nicht zu erwarten war, so wurde diesmals von der Untersuchung des Harnstoffes abgesehen und als einziger Vertreter der Nichtelektrolyte die leicht und sicher bestimmbare Propionsäure gewählt. Sie ergiebt auch hier wieder eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie (Tabelle 5).

Die beiden folgenden Tabellen, 6 und 7, zeigen wiederum aufs deutlichste, dass auch beim Wasserstoff die Gesetzmässigkeit:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{G m^{2/3}} = \text{konst.}$$

für die Elektrolyte $NaCl$ und $BaCl_2$ ausgedehnte Gültigkeit hat, nur dass die Werte für Wasserstoff kleiner sind, als für Stickstoff.

## Tabelle 5.

**Wasserstoff in Propionsäurelösung.**

| | Gehalt = | 9·910 % | 9·763 % | 6·500 % | 5·267 % | 3·373 % | 2·634 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01602 | 0·01638 | 0·01690 | 0·01705 | 0·01706 | 0·01722 |
| 20 | | 1782 | 1788 | 1829 | 1842 | 1866 | 1876 |
| 15 | | 1908 | 1929 | 1925 | 1983 | 1987 | 2003 |
| 10 | | 2029 | 2042 | 2093 | 2117 | 2120 | 2142 |
| 5 | | 2129 | 2120 | 2181 | 2239 | 2221 | 2245 |
| | $k =$ | 0·92498 | 0·92609 | 0·95080 | 0·96013 | 0·97447 | 0·98006 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2'} =$ | 0·997 | 0·998 | 0·990 | 0·990 | 1·003 | 0·998 |
| 20 | | 0·997 | 0·995 | 0·996 | 0·998 | 0·998 | 1·003 |
| 15 | | 1·008 | 0·998 | 0·999 | 1·002 | 1·013 | 1·010 |
| 10 | | 1·020 | 1·014 | 1·012 | 1·009 | 1·021 | 1·015 |
| 5 | | 1·040 | 1·045 | 1·039 | 1·021 | 1·042 | 1·036 |

## Tabelle 6.

**Wasserstoff in Chlornatriumlösung.** $NaCl$, $M = 58{\cdot}51$.

| | Gehalt = | 5·999 % | 5·506 % | 4·496 % | 3·798 % | 1·523 % | 1·2[illegible]0 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01383 | 0·01395 | 0·01429 | 0·01476 | 0·01603 | 0·01621 |
| 20 | | 0·01528 | 0·01532 | 0·01587 | 0·01623 | 0·01754 | 0·01771 |
| 15 | | 0·01640 | 0·01665 | 0·01714 | 0·01760 | 0·01896 | 0·01914 |
| 10 | | 0·01749 | 0·01769 | 0·01817 | 0·01876 | 0·02030 | 0·02052 |
| 5 | | 0·01839 | 0·01861 | 0·01920 | 0·01977 | 0·02155 | 0·02180 |
| | $Gm =$ | 1·0253 | 0·9410 | 0·7684 | 0·6491 | 0·2603 | 0·2136 |
| 25° | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}} =$ | 0·00361 | 0·00370 | 0·00382 | 0·00366 | 0·00360 | 0·00361 |
| 20 | | 0·00378 | 0·00388 | 0·00379 | 0·00376 | 0·00371 | 0·00375 |
| 15 | | 0·00412 | 0·00410 | 0·00411 | 0·00399 | 0·00400 | 0·00406 |
| 10 | | 0·00456 | 0·00462 | 0·00472 | 0·00450 | 0·00449 | 0·00451 |
| 5 | | 0·00519 | 0·00526 | 0·00532 | 0·00519 | 0·00517 | 0·00522 |

## Tabelle 7.

**Wasserstoff in Chlorbaryumlösung.** $BaCl_2$, $M = 207{\cdot}64$.

| | Gehalt = | 7·002 % | 6·453 % | 3·600 % | 3·291 % |
|---|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01455 | 0·01474 | 0·01562 | 0·01570 |
| 20 | | 0·01591 | 0·01605 | 0·01700 | 0·01719 |
| 15 | | 0·01715 | 0·01734 | 0·01839 | 0·01847 |
| 10 | | 0·01833 | 0·01857 | 0·01971 | 0·01983 |
| 5 | | 0·01937 | 0·01957 | 0·02089 | 0·02110 |
| | $Gm =$ | 0·3372 | 0·3108 | 0·1734 | 0·1585 |
| 25° | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}} =$ | 0·00609 | 0·00602 | 0·00606 | 0·00615 |
| 20 | | 0·00648 | 0·00655 | 0·00659 | 0·00636 |
| 15 | | 0·00711 | 0·00700 | 0·00707 | 0·00725 |
| 10 | | 0·00785 | 0·00772 | 0·00777 | 0·00787 |
| 5 | | 0·00885 | 0·00892 | 0·00891 | 0·00875 |

Dagegen ist die molekulare Konzentration der Wasserstoffmolekeln in rein wässeriger Lösung grösser, als in gemischter, so dass die Theorie $\frac{C_1}{C_2} = 1$ auch hier keine Gültigkeit erlangen kann, wenigstens nicht in den höher-prozentigen Lösungen (siehe Tab. 6 A und 7 A).

Tabelle 6 A.

$NaCl$, $M = 58{\cdot}51$.

| | Gehalt = | 5·999 % | 3·798 % | 1·250 % |
|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01383 | 0·01476 | 0·01621 |
| 20 | | 0·01528 | 0·01623 | 0·01771 |
| 15 | | 0·01640 | 0·01760 | 0·01914 |
| 10 | | 0·01749 | 0·01876 | 0·02052 |
| 5 | | 0·01839 | 0·01977 | 0·02180 |
| | $k =$ | 0·95847 | 0·97370 | 0·99135 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 1·221 | 1·161 | 1·074 |
| 20 | | 1·202 | 1·148 | 1·069 |
| 15 | | 1·210 | 1·143 | 1·068 |
| 10 | | 1·218 | 1·152 | 1·070 |
| 5 | | 1·238 | 1·169 | 1·077 |

Tabelle 7 A.

$BaCl_2$, $M = 207{\cdot}64$.

| | Gehalt = | 7·002 % | 6·453 % | 3·291 % |
|---|---|---|---|---|
| 25° | $\alpha' =$ | 0·01455 | 0·01474 | 0·01570 |
| 20 | | 0·01591 | 0·01605 | 0·01719 |
| 15 | | 0·01715 | 0·01734 | 0·01847 |
| 10 | | 0·01833 | 0·01857 | 0·01983 |
| 5 | | 0·01937 | 0·01957 | 0·02110 |
| | $k =$ | 0·93605 | 0·94106 | 0·96994 |
| 25° | $\frac{C_1}{C_2} =$ | 1·202 | 1·185 | 1·114 |
| 20 | | 1·197 | 1·186 | 1·107 |
| 15 | | 1·201 | 1·187 | 1·114 |
| 10 | | 1·208 | 1·192 | 1·116 |
| 5 | | 1·223 | 1·210 | 1·122 |

Die Beobachtung, dass die Werte von $\frac{\alpha - \alpha'}{G m^{2/3}}$ in der Lösung ein und desselben Elektrolyten für Stickstoff grösser ausfallen als für Wasserstoff, war anregend genug, diese beiden Grössen mit einander zu vergleichen. Stellt man das Verhältnis fest, in dem die Werte des Stickstoffs zu dem des Wasserstoffs stehen, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

Für $NaCl$-Lösungen.

| Temperatur | $a$ | $b$ | $\frac{a}{b}$ |
|---|---|---|---|
| | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}}$ für Stickstoff | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}}$ für Wasserstoff | $\frac{\text{Stickstoff}}{\text{Wasserstoff}}$ |
| 25° | 0·00567 | 0·00366 | 1·55 |
| 20° | 600 | 378 | 1·59 |
| 15° | 624 | 406 | 1·54 |
| 10° | 698 | 456 | 1·53 |
| 5° | 736 | 523 | 1·41 |

Für $BaCl_2$-Lösungen.

| Temperatur | $a$ | $b$ | $\frac{a}{b}$ |
|---|---|---|---|
| | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}}$ für Stickstoff | $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}}$ für Wasserstoff | $\frac{\text{Stickstoff}}{\text{Wasserstoff}}$ |
| 25° | 0·00851 | 0·00608 | 1·39 |
| 20° | 910 | 650 | 1·40 |
| 15° | 995 | 714 | 1·39 |
| 10° | 1092 | 780 | 1·40 |
| 5° | 1240 | 886 | 1·39 |

Hierzu ist zu bemerken, dass die in den Kolonnen $a$ und $b$ angegebenen Zahlen Mittelwerte sind, die aus den für alle Konzentrationen eines Elektrolyten experimentell bestimmten Werten von $\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}}$ resultieren. In der letzten Kolonne ist der Quotient $\frac{a}{b}$ angegeben.

Aus den beiden Tabellen geht nun offenbar hervor, dass das Verhältnis $\frac{\text{Stickstoff}}{\text{Wasserstoff}}$ in der Lösung ein und desselben Elektrolyten für alle hier in Betracht kommenden Temperaturen — also 25° bis 5° — konstant ist. Der Versuch, irgend eine andere Gesetzmässigkeit aus diesen Zahlen abzuleiten, und speziell einen Zusammenhang mit den Atomgewichten der Gase aufzufinden, blieb erfolglos.

Dieselbe Prüfung an den von Roth für Chlornatriumlösung mit Stickstoffoxydul erhaltenen Zahlen durchgeführt, giebt ein ganz anderes Resultat (siehe Seite 733).

Hier ist das Verhältnis Stickstoffoxydul zu Wasserstoff durchaus nicht konstant, vielmehr nimmt der Wert $\frac{a}{b}$ mit sinkender Temperatur zu. Dasselbe Resultat ergiebt sich auch für das Verhältnis der Rothschen Stickstoffoxydulkonstanten zu meinen Stickstoffkonstanten.

Für $NaCl$-Lösungen.

| Temperatur | $a$ Rot — $\frac{a-a'}{Gm^{2/3}}$ für Stickstoffoxydul | $b$ Braun — $\frac{a-a'}{Gm^{2/3}}$ für Wasserstoff | $\frac{a}{b}$ — $\frac{\text{Stickstoffoxydul}}{\text{Wasserstoff}}$ |
|---|---|---|---|
| 25° | 0·1262 | 0·00366 | 34·5 |
| 20° | 0·1500 | 378 | 39·7 |
| 15° | 0·1843 | 406 | 45·4 |
| 10° | 0·2290 | 457 | 50·1 |
| 5° | 0·2842 | 523 | 54·3 |

Für $NaCl$-Lösungen.

| Temperatur | $a$ Rot — $\frac{a-a'}{Gm^{2/3}}$ für Stickstoffoxydul | $b$ Braun — $\frac{a-a'}{Gm^{2/3}}$ für Stickstoff | $\frac{a}{b}$ — $\frac{\text{Stickstoffoxydul}}{\text{Stickstoff}}$ |
|---|---|---|---|
| 25° | 0·1262 | 0·00567 | 22·3 |
| 20° | 0·1500 | 600 | 25·0 |
| 15° | 0·1843 | 624 | 29·5 |
| 10° | 0·2290 | 698 | 32·8 |
| 5° | 0·2842 | 736 | 38·6 |

Was die Ursache dieser Verschiedenheit sei, lässt sich an diesem einen Fall nicht eruieren. Es ist nur zu vermuten, dass nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen die zusammengesetzten Gase sich in Bezug auf Beeinflussung der Konstante $\frac{a-a'}{Gm^{2/3}}$ anders verhalten als die einfachen Gase.

---

Fasst man nochmals die gewonnenen Resultate dieser Untersuchung zusammen, so gelangt man zu folgendem Ergebnis.

Die beiden von Herrn Prof Dr. Jahn teils empirisch, teils theoretisch abgeleiteten Gesetze, die bereits von Roth für $N_2O$-Gas verifiziert worden waren, konnte ich auch bei meinen Untersuchungen für Stickstoff und für Wasserstoff gut bestätigen.

Die theoretisch abgeleitete Gesetzmässigkeit:

$$\frac{C_1}{C_2} = 1,$$

konnte für die beiden Nichtelektrolyte Harnstoff und Propionsäure mit ausreichender Strenge, selbst in höher konzentrierten Lösungen bewiesen werden. Für die Elektrolyte Chlornatrium und Chlorbaryum ist der

Wert von $\frac{C_1}{C_2}$ in den mittleren Konzentrationen, in denen die Nichtelektrolyte das Gesetz noch streng befolgen, bedeutend grösser als 1, sinkt jedoch mit abnehmender Konzentration und erlangt erst in ganz verdünnten Lösungen den idealen Wert 1.

Andererseits konnte die Gültigkeit der für die Elektrolyte empirisch abgeleiteten Gesetzmässigkeit:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{Gm^{2/3}} = \text{konst.}$$

auch von mir an den Elektrolyten $NaCl$ und $BaCl_2$ vollauf bestätigt werden.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. H. Landolt, sowie Herrn Prof. Dr. H. Jahn meinen verbindlichsten Dank aus für ihre gütige Unterstützung bei meiner Untersuchung.

---

# Über die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit[1].

Von

**H. W. Foote.**

(Mit einer Figur im Text.)

Die Bedingungen, unter denen die Bildung von Aragonit oder Calcit vor sich geht, sind schon oft untersucht worden. Klaproth, Hauy, G. Rose, Harting, G. Bischoff, C. Becquerel, H. Credner, Vogelsang, Miron und Bruneau, Friedel und Sarasin, L. Bourgeois, M. Bauer, H. Vater[2]) u. s. w. haben alle daran gearbeitet.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, mittels rein physikalisch-chemischer Methoden zu zeigen:

1. welches von den beiden Mineralien unter den bestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen das beständigere ist;

2. ob die Umwandlungstemperatur über oder unter den gewöhnlichen Temperaturen liegt.

Ganz allgemein sagt man von einer Stoffform, sie sei unbeständiger als eine andere bei bestimmter Temperatur, wenn jene die Neigung hat, in diese überzugehen. Die relativen Beständigkeiten können experimentell aus den Löslichkeiten bestimmt werden, denn nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik ist eine Form immer dann unbeständiger als die andere, wenn sie in irgend einem Lösungsmittel die löslichere[3]) ist. Wie man des weiteren sehen wird, gründen sich die Versuche dieser Arbeiten auf eine Verschiedenheit in der Löslichkeit des Aragonits und des Calcits.

Nur wenig ist darüber bekannt, ob Aragonit oder Calcit bei gewöhnlicher Temperatur beständiger ist. G. Rose[4]) zeigte vor vielen

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von E. Brauer.

[2]) Eine Übersicht über die Arbeiten der früheren Forscher findet sich bei H. Vater, Zeitschr. f. Krystallogr. **21**, 433 (1893). Seine weiteren Mitteilungen über diesen Gegenstand siehe: Zeitschrift f. Krystallogr. **22**, 209; **24**, 366. 378; **27**, 477; **30**, 295. 485.

[3]) van't Hoff, Vorlesungen **2**, 126.

[4]) Pogg. Ann. **42**, 353.

Jahren, dass, wenn man eine heisse Lösung eines Calciumsalzes mit einem löslichen Karbonate fällt, nahezu oder ganz reiner Aragonit entsteht. In kalter Lösung wird jedoch amorphes Calciumkarbonat gebildet, welches sich beim Stehen in Calcitkrystalle umwandelt.

Diese Verhältnisse beleuchtet ein ganz allgemeines Prinzip, das in seinem weitesten Umfange von Ostwald[1]) zuerst aufgestellt ist. Der Inhalt dieses Prinzips geht dahin, dass beim Übergang eines Systems aus einem Zustande in einen anderen gewöhnlich zuerst nicht die beständigste Form entsteht, sondern die nächstliegende. Diesem Prinzip zufolge musste man erwarten, dass, wenn bei der Ausfällung einer kalten Lösung zuerst amorphes Calciumkarbonat erhalten wird, dieses nicht die stabilste Form bei der betreffenden Temperatur sein wird. Die oben erwähnte, von Rose beobachtete Thatsache, dass daraus Calcit wird, bestätigt die ausgesprochene Anschauung. Ganz in derselben Weise entspricht die Thatsache, dass Aragonit entsteht, wenn Calciumkarbonat aus heisser Lösung schnell gefällt wird, der Annahme, dass es bei dieser Temperatur nicht die stabilste Form ist. Zur Prüfung dieses Schlusses wurde etwas Calciumkarbonat durch Vermischen heisser Lösungen von Calciumchlorid und Natriumkarbonat erzeugt. Die Untersuchung unter dem Mikroskop ergab, dass der Niederschlag hauptsächlich aus nadelförmigen Krystallen untermischt mit einigen wenigen von rhomboedrischen Umrissen, anscheinend Calcit, bestand. Das spezifische Gewicht dieses Niederschlages wurde dadurch bestimmt, dass es einmal in einer schmalen Röhre unter Wasser, das andere Mal in Luft gewogen wurde, ganz ähnlich der von Rose angegebenen Art und Weise. Zwei Bestimmungen ergaben im Mittel 2·86. Reiner Calcit hat das spezifische Gewicht von etwa 2·71 und reiner Aragonit 2·94. Die Bestimmungen machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, da eine sehr kleine Menge benutzt wurde; sie dienen nur dazu, zu zeigen, dass der Niederschlag hauptsächlich aus Aragonit mit etwas Calcit bestand. Etwas von dem getrockneten Karbonat wurde mit einer starken Lösung von Ammoniumchlorid in eine Röhre eingeschmolzen und 5—6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es wurde darauf unter dem Mikroskop untersucht, wobei sich herausstellte, dass es vollständig in gut ausgebildete rhomboedrische Krystalle übergegangen war, die sich deutlich von den nadelförmigen Krystallen zu Anfang des Versuches unterschieden. Professor Heinrich Vater, der die Freundlichkeit hatte, das spezifische Gewicht davon zu bestimmen, konnte den Befund des Mikroskops bestätigen. Damit ist erwiesen, dass Calcit bei 100° beständiger ist als

[1]) Diese Zeitschr. 22, 289 (1897). — Grundriss (3. Aufl.) 313.

Aragonit. Die wohlbekannte Umwandlung von Aragonit in Calcit bei Dunkelrotglut beweist, dass auch hier Calcit die beständigere Form ist. Was die relative Beständigkeit bei anderen Temperaturen angeht, so liegen Bestimmungen der Löslichkeit von Aragonit und Calcit in Wasser bei Temperaturen zwischen 2° und 34° vor, welche Kohlrausch und Rose[1]) mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt haben. Sie fanden, dass Calcit, immer entsprechend der grösseren Beständigkeit, weniger löslich war. Die beiden Löslichkeitskurven, die man erhält, wenn man die Temperatur als Abscisse und den Logarithmus der Löslichkeit als Ordinate aufträgt, gehen für die beiden äussersten Temperaturen auseinander, so dass man nicht wissen kann, ob die Umwandlungstemperatur, bei der notwendigerweise beide Formen die gleiche Löslichkeit haben, unter oder über diesen Temperaturen liegt.

Der Unterschied in den Bildungswärmen von Aragonit und Calcit, welcher demjenigen der Gesamtenergie entspricht, ist sowohl von Favre und Silbermann[2]), als auch von Le Chatelier[3]) bestimmt worden. Die ersteren benutzten ein Quecksilberkalorimeter, der letztere ein gewöhnliches geschlossenes Kalorimeter. In beiden Fällen wurde die Auflösung der beiden Formen in Salzsäure beobachtet. Die Resultate sind folgende; die Umwandlungswärme von Aragonit in Calcit ergab sich:

| | | |
|---|---|---|
| bei | Favre und Silbermann | Le Chatelier |
| zu | + 2·36 Cal. | — 0·3 Cal. |

Weiter unten werden diese Resultate besprochen werden.

Meine Versuche über den Gegenstand zerfallen in zwei Gruppen. Bei beiden bildet das Prinzip der Löslichkeitsdifferenz der beiden Formen, die[4]) ein Mass für die Differenz der freien Energien darstellt, die Grundlage.

1. Es wurden die beiden Minerale durch eine Kaliumoxalatlösung nach der Gleichung:

$$CaCO_3 + K_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4 + K_2CO_3$$

zersetzt. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde im Thermostaten bei drei verschiedenen Temperaturen so weit als möglich abgewartet.

2. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von Aragonit und Calcit und Kohlensäure bei Atmosphärendruck bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **37**, 434 (1853). [3]) Compt. rend. **116**, 390.

[4]) Genauer genommen ist die Differenz der Logarithmen der Löslichkeiten ein solches Mass für den Unterschied der freien Energie.

Die erste dieser Methoden war schwieriger und weniger genau, als die zweite, und ihre Ergebnisse können nur dazu dienen, die der anderen Methode zu bestätigen.

Der benutzte Aragonit stammte von Dr. Krantz in Bonn und trug die Bezeichnung „Bilin in Böhmen". Er bestand aus grossen durchsichtigen Krystallstücken. Spektroskopisch untersucht, erwies er sich vollständig frei von Strontium. Der Calcit wurde teilweise durch Erhitzen des eben erwähnten Aragonits auf die Temperatur hergestellt, bei der seine freiwillige Umwandlung erfolgt. Das so erhaltene Material wies innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Löslichkeit auf, wie der krystallisierte Calcit. Dieser bestand aus schönen durchsichtigen Stücken isländischen Kalkspats. Besseres Material als diese beiden hätte kaum gefunden werden können.

### 1. Methode.

**Zersetzung von Aragonit und Calcit mit Kaliumoxalatlösung.**

Die Zersetzung von Calciumkarbonat mit Kaliumoxalat wird durch die Gleichung:

$$CaCO_3 + K_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4 + K_2CO_3$$

ausgedrückt. Nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz ist die Wirkung des festen Calciumkarbonats und Calciumoxalats auf das Gleichgewicht konstant; es besteht daher im Gleichgewicht die Beziehung:

$$(1) \qquad \frac{\text{Konzentration } K_2CO_3}{\text{Konzentration } K_2C_2O_4} = K.$$

Der Wert dieser Konstanten $K$ ist eine Funktion der relativen Löslichkeiten von Calciumkarbonat und Calciumoxalat in sehr verdünnter Lösung. Denn auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissociation und unter der Annahme, dass alle Salze vollständig dissociiert sind[1]), ist

$$(a) \qquad \text{Konzentration } Ca^{\cdot\cdot} \times \text{Konzentration } CO_3'' = k_1 = \text{Löslichkeitsprodukt vom Calciumkarbonat,}$$

$$(b) \qquad \text{Konzentration } Ca^{\cdot\cdot} \times \text{Konzentration } C_2O_4'' = k_2 = \text{Löslichkeitsprodukt vom Calciumoxalat.}$$

Die Konzentration von Calciumion bei obigem Gleichgewicht ist in beiden Gleichungen gleich. Die relative Löslichkeit von Calciumkarbonat und Calciumoxalat wird daher ausgedrückt durch:

[1]) Die Vernachlässigung der Hydrolyse, auf welche Küster mit Recht hingewiesen hat (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22, 161), ist in den von mir untersuchten Fällen wohl gestattet.

$$\frac{\text{Konzentration } CO_3''}{\text{Konzentration } C_2O_4''} = K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Bei konstanter Temperatur wird dieser Quotient offenbar verschieden sein für die verschiedenen Formen des Calciumkarbonats, da diese verschiedene Löslichkeiten besitzen. Wenn die Salze vollständig dissociiert wären (was in äusserst verdünnter Lösung der Fall sein würde), oder wenn sie wenigstens bis zu genau demselben Betrage gespalten wären, würde Gleichung (1) bei Ausschluss von Hydrolyse ein genaues Mass der relativen Löslichkeitsprodukte darstellen. Um aber Gleichgewicht nach mässigen Zeiten zu bekommen, mussten konzentriertere Lösungen angewandt werden, so dass hierin Fehler wegen unvollkommener Dissociation, möglicherweise auch wegen Doppelsalzbildung in der Lösung nicht völlig vermieden wurden, die aber für die Hauptfrage nach dem Unterschied von Aragonit und Calcit ohne Belang sind.

Die bei den Versuchen befolgte Methode war die: Es wurden normale Lösungen von Kaliumoxalat und -karbonat und eine $^1/_{13.31}$-norm. Lösung von Kaliumpermanganat sorgfältig bereitet und eingestellt; 2 ccm der Oxalatlösung entsprachen 26·62 ccm Permanganat. Von dieser Oxalatlösung kommen 50 ccm und ein Überschuss von fein gepulvertem Aragonit oder Calcit in Flaschen von passender Grösse. Zur schnelleren Herstellung des Gleichgewichtes erwies es sich als vorteilhaft, etwas von der äquivalenten Kaliumkarbonatlösung hinzuzufügen, aber nicht soviel, dass der Gleichgewichtspunkt dadurch erreicht wurde. Durch vorläufige Versuche wurde dessen Lage bei den verschiedenen Temperaturen festgestellt. Dieser Zusatz hatte auf das schliessliche Gleichgewicht keinen Einfluss, da die Lösungen eine äquivalente Konzentration besassen. Der genaue Punkt, zu dem die Zersetzung zu beliebiger Zeit gelangt war, konnte durch Herausnehmen einer bestimmten Menge Lösung und Titrieren auf Oxalsäure mit Kaliumpermanganat bestimmt werden. Wenn z. B. 2 ccm der Lösung, die ursprünglich 26·62 ccm Permanganat äquivalent waren, nach der Einwirkung auf das Karbonat nur 10 ccm Permanganat entsprachen, dann würde die relative Konzentration, in ccm Permanganatlösung ausgedrückt, 10 betragen. Während dieser Zeit ist die Menge 26·62 — 10·00 = 16·62 ccm Karbonat in Lösung gegangen, und dessen Konzentration in der Lösung würde 16·62 sein. Die relative Konzentration $CO_3''/C_2O_4''$ betrüge daher $^{16\cdot62}/_{10\cdot00}$.

Ferner wurde die Erreichung des Gleichgewichts auch von der anderen Seite her erstrebt, indem reines gefälltes Calciumoxalat mit einer normalen Kaliumkarbonatlösung behandelt wurde. Wie erwartet, stellte sich sehr nahe dasselbe Gleichgewicht her zwischen $CaC_2O_4$ +

$K_2CO_3$ wie zwischen Calcit + $K_2C_2O_4$, vorausgesetzt, dass ein wenig Calcit von vornherein dem System zugesetzt worden war. Anderenfalles wurde ein mehr oder weniger undefiniertes Gleichgewicht erhalten, wahrscheinlich mit einem Gemisch von Calcit und amorphem Calciumkarbonat, das sich sehr langsam in reinen Calcit umwandelt. Auch das Hinzubringen von Aragonitkeimen ward versucht, um eine Probe auf die Resultate damit zu haben, doch ohne Erfolg.

Gewöhnlich wurden sechs Versuche bei jeder Temperatur ausgeführt, von jedem der drei folgenden Gemische je zwei:

1. Calcit (isländischer Doppelspat oder aus Aragonit) + $K_2C_2O_4$
2. Aragonit + $K_2C_2O_4$
3. $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$.

Die sechs Flaschen, mit einem beträchtlichen Überschusse der festen Phasen versehen, wurden an einem Schüttelapparate im Thermostaten angebracht. Zeitweise wurden je 2 ccm der Lösung entnommen und mit Permanganat titriert. Das Schütteln und Titrieren wurde unter weiterem Zusatz der entsprechenden Minerale oder von Calciumoxalat so lange fortgesetzt, bis sich konstante Resultate ergaben. Um beim Herauspipettieren klare Lösungen zu erhalten, wurde eine schmale Röhre von etwa 2 cm Länge mit Baumwolle gefüllt und an der Pipette angebracht. Da es möglich erschien, dass die als Filter dienende Baumwolle etwas von dem Oxalat der Lösung adsorbieren könnte, wurde zuerst eine kleine Flüssigkeitsmenge durchgesogen und verworfen. Auf diese Weise konnten äusserst genaue Resultate erreicht werden. Für den Thermostaten wurden die Flaschen mit gut schliessenden Gummistopfen verschlossen und darüber wurden in den Versuchen bei 25° Gummihütchen gezogen und gut mit Gummibändern am Halse der Flaschen befestigt. Als weitere Sicherheit waren die Gummistopfen zu Anfang der Versuche mit Paraffin überschmolzen. Dies stellte sich späterhin als unnötig heraus. Bei den beiden höheren Temperaturen konnten die Gummihütchen nicht angewandt werden, da sie in dem warmen Wasser leicht nachgaben. Deswegen wurde der Rand des Flaschenhalses abgeschnitten, so dass ein grosser, passend ausgehöhlter Kork aufgesetzt werden konnte, nachdem die Flasche selbst mit einem Gummistopfen verschlossen worden war. Straff über die Korke wurde endlich noch eine Glaskappe geschoben. Diese Art zu verschliessen erwies sich als brauchbar; sie vermied vollständig das Eindringen von Wasser in die Flasche.

Die Versuche bei 25° erstreckten sich über sechs Wochen. Am Ende dieser Zeit konnte kein Fortgang der Zersetzung mehr durch Analysen in Intervallen von einer Woche festgestellt werden, und die Versuche

Tabelle 1.

| Nr. | Bestandteile | Endkonzentration des Oxalats in ccm Permanganatlösung | Mittelwert | Mittelwert der Karbonatkonzentration in ccm Perm.-Lösung | $K = \frac{C_{Karbonat}}{C_{Oxalat}}$ | $\frac{K_{Aragonit}}{K_{Calcit}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T = 25°$ | | | | |
| 1. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 8·18 | 8·16 | 18·46 | 2·262 | 1·35 |
| 2. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 8·15 | | | | |
| 3. | Isl. Kalkspat + $K_2C_2O_4$ | 9·90 | 9·95 | 16·67 | 1·675 | |
| 4. | Calcit + $K_2C_2O_4$ (aus Aragonit) | 10·00 | | | | |
| 5. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (mit Calcit geimpft) | 9·40 | | | | |
| 6. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (nicht mit Calcit geimpft) | 7·25 | | | | |
| | | $T = 49·7°$ | | | | |
| 7. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 14·45 bis zu 15·28 steigend (Umwandlung in Calcit!) | | | | |
| 8. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 14·28 | — | 12·34 | 0·864 | 1·365 |
| 9. | Isl. Kalkspat + $K_2C_2O_4$ | verdorben | | | | |
| 10. | Calcit + $K_2C_2O_4$ (aus Aragonit) | 16·40 | 16·30 | 10·32 | 0·633 | |
| 11. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (mit Calcit geimpft) | 16·20 | | | | |
| 12. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (nicht mit Calcit geimpft) | 13·30 | | | | |
| | | $T = 59°$ | | | | |
| 13. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 17·55 | 17·58 | 9·04 | 0·514 | 1·24 |
| 14. | Aragonit + $K_2C_2O_4$ | 17·60 | | | | |
| 15. | Isl. Kalkspat + $K_2C_2O_4$ | 18·90 | 18·80 | 7·82 | 0·416 | |
| 16. | Calcit + $K_2C_2O_4$ (aus Aragonit) | 18·70 | | | | |
| 17. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (nicht mit Calcit geimpft) | 16·85 | | | | |
| 18. | $CaC_2O_4$ + $K_2CO_3$ (nicht mit Calcit geimpft) | 16·00 | | | | |

wurden nun abgebrochen. Dass das Gleichgewicht noch nicht vollständig erreicht war, geht aus der Thatsache hervor, dass die Oxalatkonzentrationen der beiden Reihen $CaCO_3 + K_2C_2O_4$ und $CaC_2O_4 + K_2CO_3$ nicht innerhalb 0·5 ccm Permanganatlösung mit einander übereinstimmten. Die anderen Versuche gingen bei weitem schneller vor sich. Die bei 59° waren in weniger als einer Woche vollendet. Bei 59° Badtemperatur wurden Versuche mit $CaC_2O_4 + K_2CO_3$ nicht mit Calcitimpfung angestellt, und es ergab sich hierbei nicht dasselbe Gleichgewicht wie mit Calcit $+ K_2C_2O_4$. Bei 49·7° führte ein Versuch mit Aragonit $+ K_2C_2O_4$ zu einer gewissen Karbonatkonzentration, die dann allmählich abnahm. Dabei war immer, wenn die Lösung analysiert wurde, eine etwas höhere Oxalatkonzentration vorhanden, welche der des Calcits nahe kam. Augenscheinlich hatte in diesem Falle die Umwandlung des Aragonits in Calcit bereits begonnen.

In der Tabelle 1 (Seite 746) sind die Resultate zusammengestellt. Aus den Werten für $\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}$ geht deutlich hervor, dass bei allen Temperaturen Aragonit löslicher und daher unbeständiger ist als Calcit. Der kleinere Wert bei 59° bedeutet eine Annäherung der beiden Kurven aneinander bei hoher Temperatur. Doch ist es möglich, dass dieser Wert etwas zu klein ausgefallen ist, da eine teilweise Umwandlung des Aragonits in Calcit wie in einem Versuche bei 49·7° hat stattfinden können, ohne dass sie bemerkt worden wäre.

## 2. Methode.

### Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von kohlensäuresatten Lösungen.

Zu diesen Versuchen dienten derselbe Aragonit und Calcit wie zu den vorhergehenden. Vor der Benutzung wurden sie sorgfältig gewaschen und getrocknet. Bei einigen vorläufigen Bestimmungen der Leitfähigkeit bei 25° war bemerkt worden, dass frisch durch Erhitzen von Aragonit bereiteter Calcit etwas höhere Werte gab als der isländische Kalkspat. Dies konnte seinen Grund darin haben, dass entweder eine kleine Menge Aragonit unverändert blieb, oder aber, dass eine Spur Kohlensäure infolge des Erhitzens weggegangen war. Im letzteren Falle würde bei der Wiederaufnahme von Kohlensäure amorphes Calciumkarbonat gebildet werden, das bei 25° sich nur langsam in Calcit umwandelt. Die amorphe Form aber sowohl wie Aragonit sind lös-

licher als Calcit[1]), so dass in jedem Falle ein höheres Resultat erhalten wird. Dasselbe Material ergab bei höheren Temperaturen die Resultate des isländischen Kalkspats, und bei der darauffolgenden Bestimmung der Leitfähigkeit wieder bei 25° wurden gleiche Werte für die beiden Calcitproben gefunden.

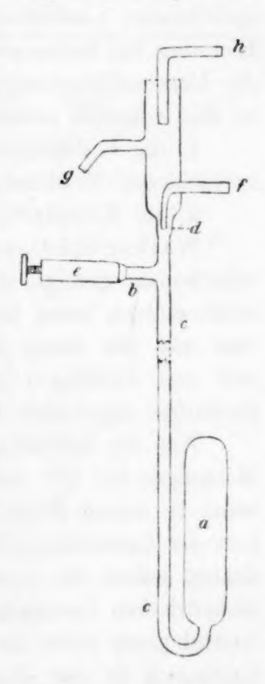
Das Widerstandsgefäss, das bei diesen Messungen benutzt ward, ist von Schaller[2]) angegeben worden. Alle die Lösung berührenden Teile waren aus Platin. Da die Widerstandskapazität des Gefässes etwas von der in ihm enthaltenen Flüssigkeitsmenge abhängt, wurde immer die gleiche (40 ccm) angewendet und je 1 ccm Calcit oder Aragonit (durch Abwägen von 2·7 g, bezw. 2·9 g bestimmt) hinzugefügt. Die Kapazität des Gefässes wurde für das Volum von 41 ccm in der üblichen Art mit $^1/_{50}$-norm. Kaliumchloridlösung und $^1/_{64}$-norm. Natriumchloridlösung bestimmt, deren Leitfähigkeiten $2{\cdot}765 \times 10^{-3}$, bezw. $1{\cdot}832 \times 10^{-3}$ sind, wenn der Widerstand in Ohm gemessen wird.

Das benutzte Wasser war im Laboratorium destilliert. Walker und Cormack[3]) haben im Anschluss an ältere Autoren gezeigt, dass die Hauptursache für die Leitfähigkeit des Wassers die absorbierte Kohlensäure ist; diese konnte jedoch bei den Versuchen hier keine Störung verursachen. Die Auflösung der Minerale in dem kohlensäuresatten Wasser geschah unmittelbar im Gefässe. Ein kleines Loch im Deckel gestattete die Einführung eines silbernen Rohrs zwischen die Elektroden bis nahe auf den Boden des Gefässes. Es wurde von einem übergesteckten Korke in bestimmter Lage gehalten. Durch dieses Rohr trat ein Strom von Kohlensäure, die aus Marmor mit Hilfe von Salzsäure gewonnen und mit reinem Wasser gewaschen war, in Blasen in die Flüssigkeit. Dass durch die Kohlensäure Verunreinigungen nicht zugeführt werden, ergab sich aus der Thatsache, dass nach eingetretener Sättigung mit Kohlensäure der Strom stundenlang fortgesetzt werden konnte, ohne dass sich die Leitfähigkeit änderte. Es wurde als vorteilhaft und oft als notwendig erkannt, den Deckel gelegentlich abzunehmen und das sich allmählich zu Boden setzende Karbonat umzurühren. War Sättigung eingetreten, so wurde der Strom etwas verlangsamt, damit die Flüssigkeit sich absetzen konnte. Doch war dies für die Messungen nicht nötig, da ganz gleiche Resultate erhalten wurden, gleichgültig, ob unmittelbar nach dem Aufrühren oder nach dem Absitzenlassen des Niederschlags beobachtet wurde. Dies stimmt mit den Beobachtungen Kohlrauschs

[1]) Kohlrausch und Rose, loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. 25, 497 (1898). [3]) Journ. Chem. Soc. 1900, 1, 5.

und Roses überein. Das Volum des suspendierten Niederschlags scheint so klein zu sein, dass der dadurch hervorgerufene Fehler sich der Messung entzieht. Die Messungen erfolgten mit Telephon und Wheatstones Brücke. Zum Konstanthalten der drei höchsten Temperaturen diente ein Thermostat mit einem Ostwaldschen Temperaturregulator. Die konstante Temperatur von 8° wurde mit Hilfe des in der Fig. dargestellten, für diesen Zweck abgeänderten Toluolregulators erhalten. Das längliche Gefäss *a* ist mit Toluol gefüllt und durch Quecksilber abgeschlossen, das in der Röhre *c* bis *d* reicht. Die Höhe dieser Quecksilbersäule kann mittels der eisernen Schraube *e*, deren Gehäuse auf dem Glasansatz *b* mit Siegellack aufgekittet ist, beliebig eingestellt werden. Dies geschieht, indem man den Regulator in das vorläufig auf die gewünschte Temperatur abgekühlte Bad bringt und durch Drehen der Schraube *e* die Öffnung *d* des Rohres *f* beinahe verschliesst. Steigt die Temperatur infolge der wärmeren Umgebung, so steigt auch das Quecksilber ein wenig und sperrt den Durchgang nach *f*. Ein Strom beträchtlich unter die Badtemperatur abgekühlten Wassers, der durch das Rohr *h* eintritt, muss deshalb durch *g* abfliessen und gelangt nach dem Thermostaten. Wird die dadurch erzeugte Abkühlung zu gross, so sinkt das Quecksilber bei *d* und öffnet die Röhre *f*, durch die das Wasser in einen Abflusstrichter tropft und weggeführt wird. Nach kurzem Arbeiten stellt sich das Quecksilber beinahe unveränderlich so ein, dass bei *d* eine kleine Öffnung nach *f* bleibt, durch die fortwährend eine geringe Menge gekühlten Wassers fortgeht. Diese kann durch Regulierung des Wasserzuflusses sehr klein gemacht werden. Die Temperatur des zufliessenden Wassers muss ziemlich konstant und nahezu 0° sein. Zu diesem Zwecke wurde der Abfluss einer grossen Mariotteschen Flasche durch ein langes, von Eis und Wasser umgebenes Schlangenrohr hindurch unmittelbar in den Regulator geführt. Die Gesamthöhe des Apparats ist etwa 40 cm, die Höhendifferenz zwischen *f* und *g* ungefähr 2 cm[1]). Für einige Verbesserungen an diesem Regulator bin ich Herrn Dr. M. Bodenstein zu Danke verpflichtet.




[1]) Der Apparat ist von Otto Pressler, Leipzig, Brüderstrasse, zu beziehen.

Beim Arbeiten bei 8° benutzte ich ein kleines, 4 Liter fassendes Gefäss, das rings von Filz umgeben war. Zur Konstanz der Temperatur waren 2 Liter ungefähr 2° warmen Wassers in der Stunde nötig. Nach kurzem Arbeiten des Regulators schwankte die Badtemperatur innerhalb 0·05° während des ganzen Tages. Natürlich sorgte eine Überlaufvorrichtung für konstanten Wasserspiegel im Bade.

Es wurde Calciumkarbonat in runder Menge in kohlensäuresattem Wasser bis zum Betrage von etwa 1 g im Liter gelöst; die Lösung ist daher annähernd $^1/_{50}$-norm. Bei dieser Verdünnung ist das gebildete Calciumbikarbonat so vollständig dissociiert, dass die Leitfähigkeit sehr nahe proportional der gelösten Karbonatmenge ist. Unter vorläufiger Ausschliessung störender Einflüsse ist zu sagen, dass die Kurven, die die Leitfähigkeit $l$ der beiden Minerale bei Änderung der Temperatur zur Darstellung bringen, einander etwas näher als diejenigen der entsprechenden Löslichkeiten liegen. Jene werden aber nach derselben Richtung hin konvergieren wie diese und sich bei derselben Temperatur, der Umwandlungstemperatur, schneiden. Was störende Einflüsse angeht, so sind folgende anzuführen:

1. die Leitfähigkeit der gelösten und nicht als Calciumbikarbonat vorhandenen Kohlensäure.

2. die Hydrolyse des Bikarbonats.

Walker und Cormack[1]) haben in dem analogen Falle des Natriumbikarbonats gezeigt, dass eine messbare Hydrolyse auch in dem Falle nicht eintrat, wenn keine freie Kohlensäure in der Lösung vorhanden war, und wie durch Anwendung des Massengesetzes von J. Walker[2]) und von Bredig[3]) auf solche Fälle gezeigt worden ist, muss die Hydrolyse sogar noch kleiner sein, falls freie Kohlensäure anwesend ist.

Was die Leitfähigkeit einer Kohlensäurelösung betrifft, so zeigten Messungen bei 25° und 40°, dass eine gesättigte Lösung von Kohlensäure in reinem Wasser wenig mehr als 3% der spezifischen Leitfähigkeit der Calcitlösungen ausmacht. Die Anwesenheit von Bikarbonation drängt jedoch die Dissociation der freien Kohlensäure der Theorie der isohydrischen Lösungen[4]) entsprechend sehr stark zurück, so dass ihre Leitfähigkeit nicht in Betracht kommt. Dies ist von Walker und Cormack in der oben erwähnten Arbeit für das Natriumbikarbonat gezeigt worden, dessen Lösungen die gleiche Leitfähigkeit aufwiesen, ob

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889).

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 214 (1894).

[4]) Arrhenius, vergl. Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) 412.

sie freie Kohlensäure enthielten oder nicht. Zugleich beweisen diese Versuche die Abwesenheit einer hydrolytischen Dissociation.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten.

In der Tabelle 3 sind die Werte für $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ bei den vier verschiedenen Temperaturen noch besonders zusammengestellt.

Tabelle 2.

| | $l = \frac{\text{spez. Leitf.}}{10^{-3}}$ | Mittel | $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ | Temp. |
|---|---|---|---|---|
| Aragonit | 1·687 | 1·697 | 1·115 | 48° |
| " | 1·698 | | | |
| " | 1·705 | | | |
| Isl. Kalkspat | 1·521 | 1·522 | | |
| " | 1·522 | | | |
| Calcit (aus Aragonit) | 1·518 | | | |
| " | 1·527 | | | |
| Aragonit | 1·731 | 1·737 | 1·124 | 41° |
| " | 1·743 | | | |
| Isl. Kalkspat | 1·541 | 1·546 | | |
| " | 1·549 | | | |
| Calcit (aus Aragonit) | 1·549 | | | |
| Aragonit | 1·679 | 1·682 | 1·130 | 25° |
| " | 1·684 | | | |
| Isl. Kalkspat | 1·493 | 1·489 | | |
| " | 1·487 | | | |
| Calcit (aus Aragonit) | 1·488 | | | |
| Aragonit | 1·460 | 1·462 | 1·147 | 8° |
| " | 1·465 | | | |
| " | 1·462 | | | |
| Calcit (aus Aragonit) | 1·273 | 1·275 | | |
| Isl. Kalkspat | 1·277 | | | |
| | 1·274 | | | |

Tabelle 3.

| Temperatur | $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ |
|---|---|
| 8° | 1·147 |
| 25° | 1·130 |
| 41° | 1·124 |
| 48° | 1·115 |

Es ist klar, dass bei der Umwandlungstemperatur, wo die Löslichkeiten des Aragonits und Calcits gleich sind, auch die Leitfähigkeiten ihrer gesättigten Lösungen übereinstimmen. In diesem Falle würde der Wert für $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ 1 betragen. Aus den angeführten Resultaten ersieht man, dass dieser Wert 1 durch Steigerung der Temperatur erreicht

wird. Mit anderen Worten: die Umwandlungstemperatur von Aragonit und Calcit liegt über den untersuchten Temperaturen.

Dass diese Temperatur weit über den gewöhnlichen liegt, ist ebenso klar, denn innerhalb der untersuchten 40 Temperaturgrade beträgt die Änderung der relativen Löslichkeit nur ungefähr 3%, während bei 49° Aragonit immer noch um 11% löslicher ist als Calcit. Eine Interpolationsformel würde uns nichts zeigen, da durch die Verlängerung der Kurven bis zum Schnittpunkte die Versuchsfehler stark vergrössert werden würden. Des weiteren war es unmöglich, Leitfähigkeitbestimmungen bei höheren Temperaturen auszuführen. Es wurde zwar versucht, bei 57° die Leitfähigkeit einer Aragonitlösung in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen; allein sie erreichte ein Maximum und begann alsdann auf den Wert für die Calcitlösung zurückzugehen. Augenscheinlich hatte hier die Umwandlung in Calcit begonnen, und deshalb schien es nicht sicher, ob zuerst die Sättigung an Aragonit allein stattgefunden hatte. Weitere Versuche wurden daher bei höheren Temperaturen nicht angestellt.

Die Bildung von Calcit aus Aragonit bei schwacher Rotglut begründet die Annahme, dass auch hier noch Calcit die beständigere Form ist. Man könnte meinen, dass irgendwo zwischen 50° und schwacher Rotglut Aragonit die beständigere Form wird, um dann mit steigender Temperatur wieder unbeständig zu werden. In diesem Falle müssten sich die Löslichkeits- oder Dampfdruckkurven beider Minerale zweimal schneiden. Etwas derartiges ist bei keinem anderen Stoffe beobachtet worden, und es ist deshalb kein Grund vorhanden, dies hier anzunehmen.

Über die Temperatur der Dunkelrotglut hinaus liegen Beobachtungen einiger Autoren vor. Ohne die früheren Untersuchungen von Hall, Rose u. a. zu berücksichtigen, führe ich nur die folgenden an. Becker[1]) und bald nachher Wichmann[2]) beobachteten, dass Calciumkarbonat, unter seinem Dissociationsdruck auf Weissglut erhitzt, sich in eine Art Marmor verwandelt, der aus oft gut krystallisiertem Calcit neben Calciumoxyd bestand. Es entstand immer dasselbe Produkt, gleichgültig ob Aragonit, Calcit oder amorphes Calciumkarbonat benutzt wurden. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei Rotglut. Sicher ist also auch hier Calcit die beständigere Form. Schliesslich scheinen noch höhere Temperaturen von Le Chatelier[3]) und von Joannis[4]) erreicht worden

[1]) Tscherm. Mineralog. und petrogr. Mitteilungen 7, 122 (1886).
[2]) Ebenda 7, 256 (1886).
[3]) Compt. rend. 115, 817. 1009 (1892).
[4]) Compt. rend. 115, 934. 1296 (1892).

zu sein. Der erstere war imstande, Calciumkarbonat bei einer Temperatur von etwa 1000° unter einem Drucke von 1000 kg auf 1 qcm zu schmelzen, indem er eine Platinspirale in das Carbonat einlegte und mittels elektrischen Stromes erhitzte. Auch dies bildete beim Erstarren eine dem Marmor ähnliche Krystallmasse. Das Innere allein war geschmolzen und von zusammengesintertem Calcit umgeben.

Überhaupt ist die Bildung einer unbeständigeren Form bei solchen hohen Temperaturen sehr unwahrscheinlich, da das Gleichgewicht sich äusserst schnell herstellen muss. Dies geht daraus hervor, dass bei viel niedrigeren Temperaturen die Umwandlungsgeschwindigkeit schon rasch ist[1]). Der Einfluss des Druckes bei dem Versuche von Le Chatelier kann nicht berechnet werden, da sowohl die Schmelzwärme, wie auch die Volumveränderung beim Schmelzen beim Calcit nicht bekannt sind. Sicherlich hätte aber die Schmelzpunktsveränderung nur wenige Grade betragen. Sowohl Joannis als auch Le Chatelier fanden, dass es schwierig sei, Calciumkarbonat unter seinem eigenen Dissociationsdruck zum Schmelzen zu bringen, wahrscheinlich deshalb, weil die gebildete Menge Calciumoxyd genügt, den Schmelzpunkt sofort zu erhöhen.

Ich glaube, dass diese Überlegungen genügen, um die Annahme zu rechtfertigen, dass bei allen Temperaturen unter dem Schmelzpunkte des Calcits bei Atmosphärendruck dieser beständiger ist als der Aragonit. Mit anderen Worten: Calcit und Aragonit sind monotrope Stoffe. Das bedingt noch nicht, dass Aragonit überhaupt unbeständig sei, sondern nur, dass er unbeständiger sei als Calcit. Das ganz allgemeine Vorkommen des Aragonits in der Natur ist ein genügender Beweis seiner grossen Beständigkeit.

Die Veränderlichkeit der Umwandlungstemperatur mit dem Drucke kann nicht genau berechnet werden; wahrscheinlich würde sie unter hohen Drucken beträchtlich sinken. Der zur Erniedrigung um einen Grad nötige Druck kann mit Hilfe der Gleichung[2]):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{W}{Tu}$$

annähernd berechnet werden. $dp$ stellt den gesuchten Druckzuwachs dar, $dT$ die Temperaturänderung, in diesem Falle $-1°$; $W$ ist die Wärmemenge, die während der Umwandlung von 1 g-Mol Calcit in Aragonit aufgenommen wird, $u$ die Volumveränderung, positiv genommen bei

[1]) Vergl. z. B. Cohen und van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, S. 126—139, über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

[2]) Vergl. Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) 175. — van't Hoff-Cohen, Dynamische Studien, S. 250. — van't Hoff, Vorlesungen 1, S. 19.

Volumvermehrung, und endlich $T$ die absolute Temperatur der Umwandlung. Der Wert von $W$ ist bei gewöhnlicher Temperatur[1]) etwa $+0.4$ Cal., was weiter unten gezeigt wird; $u$, der Unterschied der beiden Molekularvolume, beträgt $-2.9$ ccm; der Wert von $T$ mag roh zu 1400 angenommen werden. Es ergiebt sich dann für $dp$ der Wert 4·0 Atmosphären[2]). Diese Zahl kann um mehrere hundert Prozent falsch sein; sie lässt aber erkennen, dass die Umwandlungstemperatur vielleicht so weit erniedrigt werden kann, dass sie unterhalb des Schmelzpunktes zu liegen kommt. Somit wäre es möglich, dass beim Erhitzen unter hohem Drucke, vielleicht mit Zusatz eines Katalysators (etwa Calciumchlorid oder Natriumkarbonat), sich Calcit in Aragonit umwandelte.

---

Dr. Bredig hat mich auf die Möglichkeit hingewiesen, dass zwischen den Ausdrücken $\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}$ und $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ sich eine Beziehung ableiten lässt. $K$ stellt die Gleichgewichtskonstante zwischen Aragonit oder Calcit und Oxalatlösung, und $l$ die Leitfähigkeit in Bikarbonatlösung dar, wie vorher:

Zu Anfang des ersten Teiles war gezeigt worden, dass

$$C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Aragonit}} \times C_{CO_3''}^{\text{Aragonit}} = k_1^{\text{Aragonit}}, \tag{1a}$$

und ebenso:

$$C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Calcit}} \times C_{CO_3''}^{\text{Calcit}} = k_1^{\text{Calcit}}, \tag{1b}$$

und dass:

$$C_{Ca^{\cdot\cdot}} \times C_{C_2O_4''} = k_2, \tag{1c}$$

sowohl im Gleichgewichte mit Aragonit wie mit Calcit zu setzen ist. Folglich ist für die von mir gemessene Oxalatumsetzung:

$$\frac{k_1^{\text{Aragonit}}}{k_1^{\text{Calcit}}} = \frac{K^{\text{Aragonit}}}{K^{\text{Calcit}}}. \tag{1d}$$

Die Auflösung von Calciumkarbonat in kohlensäuresattem Wasser, die unter Bildung von Bikarbonat vor sich geht, kann man nach zwei Stufen auffassen:

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' \tag{2}$$

$$CO_3'' + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2HCO_3'. \tag{3}$$

---

[1]) Da die von mir zur Rechnung benutzten Werte bei 1400° wahrscheinlich andere sind, so ist unsere Rechnung nur eine rohe Schätzung.

[2]) Vielleicht kann man die Umwandlungstemperatur auch durch Zusatz von isomorphen Stoffen stark verschieben. Vgl. Rothmund, Reinders, Schenck, Diese Zeitschr. **32**, 532; **30**, 428; **32**, 564. *Bredig.*

Aus (2) folgt auch hier in Verbindung mit (1a), (1b) und (1d):

$$\frac{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Aragonit}} \times C_{CO_3''}^{\text{Aragonit}}}{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Calcit}} \times C_{CO_3''}^{\text{Calcit}}} = \frac{K^{\text{Aragonit}}}{K^{\text{Calcit}}}. \tag{4}$$

Aus (3) folgt, da die Konzentrationen von Wasser und von Kohlensäure bei konstantem Druck konstant sind:

$$\frac{C_{CO_3''}}{C_{HCO_3'}^2} = k_3. \tag{5}$$

Der Wert dieser letzten Konstanten $k_3$ ist individuell für die Kohlensäure und daher unabhängig von der Anwesenheit von Aragonit oder Calcit. Folglich ist nach (5):

$$\frac{C_{CO_3''}^{\text{Aragonit}}}{\left(C_{HCO_3'}^{\text{Aragonit}}\right)^2} = \frac{C_{CO_3''}^{\text{Calcit}}}{\left(C_{HCO_3'}^{\text{Calcit}}\right)^2} = k_3. \tag{5a}$$

Aus (4) und (5a) folgt also:

$$\frac{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Aragonit}} \times \left(C_{HCO_3'}^{\text{Aragonit}}\right)^2}{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Calcit}} \times \left(C_{HCO_3'}^{\text{Calcit}}\right)^2} = \frac{K^{\text{Aragonit}}}{K^{\text{Calcit}}}. \tag{6}$$

Da aber sowohl $C_{Ca^{\cdot\cdot}}$ wie $C_{HCO_3'}$ der von mir gemessenen Leitfähigkeit $l$ der Bikarbonatlösungen proportional sind, so ist:

$$\frac{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Aragonit}} \times \left(C_{HCO_3'}^{\text{Aragonit}}\right)^2}{C_{Ca^{\cdot\cdot}}^{\text{Calcit}} \times \left(C_{HCO_3'}^{\text{Calcit}}\right)^2} = \frac{l_{\text{Aragonit}}^3}{l_{\text{Calcit}}^3}, \tag{7}$$

mithin auch nach (6) und (7):

$$\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}} \tag{8}$$

Diese Gleichung (8) kann mit den Zahlen meiner Leitfähigkeits- und Zersetzungsbestimmungen geprüft werden[1]). Die folgende Tabelle 4 fasst die Ergebnisse daraufhin umgerechnet zusammen. Die Werte für

[1]) Diese Beziehung lässt sich auch einfacher durch einen sehr anschaulichen van't Hoffschen Kreisprozess ableiten, der aus folgenden Stücken besteht:

1. Umwandlung von 1 Mol festen Calcits in ein Mol festes Calciumoxalat durch die Reaktion $CaCO_3 + C_2O_4'' \rightleftarrows CaC_2O_4 + CO_3''$ im Gleichgewicht; 2. Übertragung des gebildeten Mols $CaC_2O_4$ in ein anderes ebensolches, aber mit Aragonit im Gleichgewicht befindliches System und Umwandlung von 1 Mol $CaC_2O_4$ in 1 Mol Aragonit nach der entgegengesetzten Reaktion; 3. Übertragung des Aragonits in mit demselben und $CO_2$ gesättigtes Wasser und Auflösung von 1 Mol desselben nach der Reaktion $CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3'$; 4. Überführung der gebildeten Mengen $Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3'$ in ein mit Calcit und $CO_2$ gesättigtes Wasser und Fällung von 1 Mol Calcit nach der entgegengesetzten Reaktion. *Bredig.*

die Quotienten $\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}$ sind für die Temperaturen, bei denen Leitfähigkeitsmessungen gemacht worden waren, mittels einer Interpolationsformel aus den weiter oben angegeführten Resultaten berechnet worden. Der Wert des Quotienten für 8° ist ausgelassen worden, da die Unterlagen für seine Berechnung so weit von den wirklich beobachteten Daten entfernt sind, dass durch die Extrapolation und deren Fehler seine Richtigkeit sehr in Frage gestellt wäre.

Statt $\sqrt[3]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}}$ ist $\sqrt[2\cdot 56]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}}$ benutzt worden; dieser Wert 2·56 für den Aktivitätskoëffizienten ist richtiger, weil das Bikarbonat nicht vollständig dissociiert ist[1]).

Tabelle 4.

| | (1) $\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}$ | (2) $\sqrt[2\cdot 56]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}}$ | (3) $\frac{l_{\text{Aragonit}}}{l_{\text{Calcit}}}$ |
|---|---|---|---|
| 8° | — | — | 1·147 |
| 25° | 1·35 | 1·124 | 1·130 |
| 41° | 1·42 | 1·147 | 1·124 |
| 48° | 1·37 | 1·131 | 1·115 |

Wie man sieht, stimmen die Werte unter (2) und (3) ziemlich überein; es sind aber auch die Fehler bei der Bestimmung der Werte unter (1) beträchtlich.

---

Oben ist erwähnt worden, dass Favre und Silbermann die beim Übergange von Aragonit in Calcit entwickelte Wärmemenge zu 2·36 Kal. fanden, während Le Chatelier behauptet, dass 0·3 Kal. dabei absorbiert würden. Aus der Kenntnis der Löslichkeitskurven lässt sich nun eine angenäherte Berechnung der fraglichen Wärmetönung ausführen, und zwar nach van't Hoffs Formel[2]):

$$\frac{d \ln C}{d T} = \frac{Q}{2 i T^2}.$$

Darin ist ln der natürliche Logarithmus, $Q$ die Wärmemenge, die von einem sich lösenden Mol des Stoffes absorbiert wird, $C$ die Kon-

[1]) van't Hoff, Diese Zeitschr. 1, 505 (1887).

[2]) Die Formel wurde der folgenden: $\frac{d \ln i C}{d T} = \frac{Q}{2 i T^2}$ (Goldschmidt, diese Zeitschr. 17, 147. 1895) vorgezogen, da der Wert $\frac{di}{dT}$ hier nicht in Rechnung gebracht werden kann.

zentration der gesättigten Lösung, $T$ die absolute Temperatur und $i$ der Aktivitätskoëffizient, der zu 2·56[1]) angenommen wurde.

Da die Löslichkeitskurven, von denen die für Calcit unterhalb der für Aragonit verläuft, sich mit steigender Temperatur einander nähern, so muss sein:

$$\frac{d \ln C_{\text{Calcit}}}{dT} > \frac{d \ln C_{\text{Aragonit}}}{dT}.$$

Daraus folgt, dass:

$$\frac{Q_{\text{Calcit}}}{2iT^2} > \frac{Q_{\text{Aragonit}}}{2iT^2}$$

ist, d. h. die bei der Auflösung des Calcits absorbierte Wärmemenge ist grösser als diejenige, die bei der Auflösung der gleichen Menge Aragonit absorbiert wird. Folglich muss die Bildungswärme des Calcits grösser sein als diejenige des Aragonits, oder die Umwandlung von Aragonit in Calcit muss Wärme entwickeln. Eine angenäherte Berechnung derselben ergiebt sich, wenn man die integrierte Form der obigen Gleichung benutzt:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{2i}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Subtrahiert man den für Aragonit gebildeten Ausdruck von dem für Calcit, so hat man:

$$\ln \frac{C_{1\,\text{Calcit}}}{C_{2\,\text{Calcit}}} - \ln \frac{C_{1\,\text{Aragonit}}}{C_{2\,\text{Aragonit}}} = \frac{Q_{\text{Calcit}} - Q_{\text{Aragonit}}}{2i}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Für $C_1$ und $C_2$ sollen die aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen oben angeführten Zahlen bei 8° und bei 25° benutzt werden. Da nur die Verhältnisse der Löslichkeiten bei der gleichen Temperatur gebraucht werden, ist die Wahl der Einheiten gleichgültig.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Für Calcit | ist | $C_2$ | gleich | 1·489 | bei | 25° |
| | | $C_1$ | „ | 1·275 | „ | 8° |
| Für Aragonit | | $C_2$ | „ | 1·682 | „ | 25° |
| | | $C_1$ | „ | 1·462 | „ | 8° |

Setzt man diese Werte in obige Formel ein und löst nach $(Q_{\text{Calcit}} - Q_{\text{Aragonit}})$ auf, so erhält man den Wert + 0·39 Cal. als Umwandlungswärme von einem g-Mol Aragonit in Calcit. Die genaue kalorimetrische Bestimmung dieses Wertes ist wegen der Kohlensäureentwickelung beim Auflösen der Minerale in Säuren sehr schwierig.

---

[1]) van't Hoff, loc. cit.

Eine der ersten Folgerungen, die man aus der gewonnenen Kenntnis der relativen Beständigkeit von Aragonit und Calcit ziehen kann, ist die Entscheidung der Frage nach Paramorphosen. Da Calcit beständiger ist als Aragonit, so muss eine unmittelbare Umwandlung dieses in jenen möglich sein. Nun kommen Calcitpseudomorphosen nach Aragonit nicht besonders selten vor. Dass nicht alle von ihnen zu den entschiedenen Paramorphosen gezählt werden können, ist von Lasaulx[1]) und M. Bauer[2]) gezeigt worden. Doch haben andere Autoren Beschreibungen von Calciten gegeben, die nach Aragonit paramorph sein sollen, was auf eine unmittelbare Umwandlung von Aragonit in Calcit zurückzuführen wäre. Hier sei nur die Aufmerksamkeit auf die theoretische Möglichkeit dieser Umwandlung hingelenkt. Die Reaktion selbst findet bei gewöhnlichen Temperaturen aber so langsam statt, dass sie praktisch aufzuhören scheint.

Pseudomorphosen von Aragonit nach Calcit sind viel weniger häufig; ich habe nur drei Angaben finden können: von Rose[3]), Sandberger[4]) und Max Bauer[5]). Der letztere zeigte, dass das von ihm beschriebene Vorkommen keine Paramorphie war, sondern das betreffende Stück dadurch entstanden war, dass sich ein Teil des Calcits weggelöst hatte, und der so erzeugte Hohlraum nachträglich mit Aragonit ausgefüllt worden war. Es scheint übrigens, dass der hier beschriebene Vorgang auch in den anderen Fällen stattgefunden hat, da eine unmittelbare Umwandlung von Calcit in Aragonit bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen unmöglich ist.

Was die Bildung des Aragonits in der Natur angeht, so möchte ich auf einen Einfluss hinweisen, der bis jetzt nicht genügend gewürdigt worden ist; das ist die Krystallisationsgeschwindigkeit. Das wohlbekannte Vorkommen des Aragonits, der sich aus heisser Lösung schnell abgeschieden hat, ist eine Bestätigung von Ostwalds Regel, dass sich die unbeständigere Form immer zuerst ausscheidet. In den gut krystallisierten Formen ist das Mineral so beständig, dass verhältnismässig geringe äussere Einflüsse seine Entstehung bedingen, wie andere Beobachter gezeigt haben. Abgesehen aber von diesen Einflüssen erhält man aus einer Lösung, die bei schneller Krystallisation Aragonit ergiebt, unter sonst gleichen Bedingungen Calcit, wenn die Krystallisation nur genügend langsam erfolgt.

---

[1]) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1879, 505.

[2]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1886, I, 62.

[3]) Abhandlung der Berliner Akademie 1856, 66.

[4]) Pogg. Ann. **129**, 472. [5]) Neues Jahrbuch der Mineralogie 1890, I, 12.

Professor H. Vater hat teilweise Versuche vollendet, die die Löslichkeit von Aragonit und Calcit in kohlensäurehaltigem Wasser betreffen, und deren Resultate mit den von mir als Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen im allgemeinen übereinstimmen. Er ist bis jetzt aber verhindert gewesen, sie zu beenden, wird sie aber ohne Zweifel später veröffentlichen.

Im besonderen möchte ich hier Herrn Professor Ostwald und Herrn Dr. Bredig für ihren liebenswürdigen Rat und Beistand während dieser Untersuchung danken.

**Zusammenfassung.**

In der vorliegenden Arbeit habe ich mich bemüht, zu zeigen:

1. dass auf Grund von Versuchen nach zwei Richtungen hin Calcit bei gewöhnlichen Temperaturen beständiger ist als Aragonit;

2. dass die Löslichkeitskurven mit steigender Temperatur sich einander nähern;

3. dass nach den Versuchen anderer und von mir Calcit bei Atmosphärendruck unterhalb seines Schmelzpunktes niemals zur unbeständigeren der beiden Formen werden kann;

4. dass die experimentell bestätigten Beziehungen zwischen den Leitfähigkeiten der Bikarbonatlösungen und den aus der Umsetzung mit Oxalatlösung abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten für Calcit und Aragonit mit den Prinzipien übereinstimmen, die von van't Hoff und Nernst aufgestellt worden sind;

5. dass die Umwandlung von Aragonit in Calcit Wärme in geringer Menge entwickelt;

6. dass Paramorphosen von Calcit nach Aragonit theoretisch möglich sind;

7. dass Paramorphosen von Aragonit nach Calcit unter den gewöhnlichen Bedingungen theoretisch unmöglich sind;

8. dass Krystallisationsgeschwindigkeit zur Bildung von Aragonit Veranlassung geben kann.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, März 1900.

---

# Referate.

154. **Über die Dicke der Übergangsschichten** von G. Vincent (Journ. d. Phys. (3) **9**, 78—91. 1900). Es wurde durch sorgfältige Messungen ermittelt in welcher Weise sich die elektrische Leitfähigkeit dünner, auf Glas niedergeschlagener Silberschichten mit deren Dicke ändert. Die Ergebnisse lassen sich erklären durch die Annahme, dass eine solche Schicht besteht aus einer mittleren (inneren) homogenen Partie veränderlicher Dicke und 2 Übergangsschichten konstanter Dicke mit abweichender (geringerer) Leitfähigkeit. Die Gesamtdicke dieser beiden Übergangsschichten (Oberflächenschichten) berechnet sich zu 50 $\mu\mu$ in guter Übereinstimmung mit den nach ganz anderen Methoden an anderen Körpern von Reinold und Rücker sowie Quincke gefundenen Werten. *Wiedeburg.*

---

155. **Über die thermische Leitfähigkeit von Mischungen und ihren Bestandteilen** von Ch. H. Lees (Phil. Mag. (5) **49**, *p.* 286—293. 1900). Es wird erörtert, in welcher Weise man die thermische Leitfähigkeit $k$ einer rein physikalischen Mischung berechnen kann aus den Leitfähigkeiten $k_1$ und $k_2$ ihrer Bestandteile, die in der Mischung die Volumina $p_1$ und $p_2$ einnehmen. Von den Formeln:

$$k = \frac{p_1 k_1 + p_2 k_2}{p_1 + p_2}, \qquad \frac{1}{k} = \frac{p_1 \frac{1}{k_1} + p_2 \frac{1}{k_2}}{p_1 + p_2}, \qquad \log k = \frac{p_1 \log k_1 + p_2 \log k_2}{p_1 + p_2}$$

zeigt sich die erste am wenigsten, die dritte noch am ehesten brauchbar; die beste Übereinstimmung erzielt man mit einer Formel:

$$k^n = \frac{p_1 k_1{}^n + p_2 k_2{}^n}{p_1 + p_2},$$

wo $n$ passend zu wählen ist (vgl. dazu Winkelmann, **29**, 753). *Wiedeburg.*

---

156. **Zähigkeit von Lösungen** von R. Hosking (Phil. Mag. (5) **49**, 274—286. 1900). Nach der Methode von Thorpe und Rodger (**16**, 180) wurden möglichst sorgfältige absolute Bestimmungen des Koëffizienten $\eta$ der inneren Reibung ausgeführt für Wasser, für $NaCl$-Lösungen von 1, 5, 10 und 20%, sowie für Rohrzuckerlösungen von 1, 5, 10, 20 und 40%, und zwar bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 90°. Die Werte von $\eta$, deren Zuverlässigkeit durch die gute Übereinstimmung der für Wasser gewonnenen mit den früheren besten Bestimmungen gewährleistet erscheint, sind ausführlich durch Tabellen und Kurven wiedergegeben, auf die hier verwiesen werden muss. Irgend welche Schlüsse werden daraus nicht gezogen. *Wiedeburg.*

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XXXIII. BAND. 6. HEFT.
MIT 22 FIGUREN IM TEXT,
NEBST TITEL UND INHALT ZUM XXXIII. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1900.

Ausgegeben am 15. Juni 1900.

## Inhalt.



---

## Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen **gratis**, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen** Blättern. Im Interesse der bevorstehenden allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit die wichtigsten Ergebnisse derselben durch den Autor zusammengefasst werden.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grösseren Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Bücher und Abhandlungen, deren **Besprechung** gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalische Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke der Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber:
**Wilh. Ostwald**
und
**J. H. van't Hoff.**

Der Verleger:
**Wilhelm Engelmann.**

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Linnéstrasse, physikalisch-chemisches Institut, zu richten.*

---